ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 6

НОЯБРЬ–ДЕКАБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1953

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 31
Отделение химических наук

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

Б. П. БЕРИНГ и В. В. СЕРПИНСКИЙ

АДСОРБЦИЯ СМЕСИ ГАЗОВ

СООБЩЕНИЕ 4. АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ И ХЛОРИСТОГО ЭТИЛА НА АКТИВНОМ УГЛЕ

ВВЕДЕНИЕ

Исследование совместной адсорбции паров воды и какого-либо органического вещества на активном угле представляет значительный интерес в связи с необычным характером изотерм адсорбции водяных паров на этом адсорбенте. Как известно, многочисленные исследования, посвященные изучению адсорбции паров воды на угле, саже и графите, позволили установить, что для всех этих близких по своей химической природе адсорбентов изотермы адсорбции паров воды резко отличаются по форме от изотерм адсорбции паров органических веществ. Это обстоятельство, повидимому, указывает на существенное различие механизма адсорбции в обоих случаях. Есть основания думать, что исследование совместной адсорбции воды и органического вещества на угле позволит получить некоторые дополнительные сведения, необходимые для выяснения природы адсорбции воды на адсорбентах типа активного угля.

Эти соображения побудили нас заняться изучением совместной адсорбции воды и органического вещества на активном угле, причем в качестве второго компонента газовой фазы мы выбрали хлористый этил. Для изучения этой системы нам не удалось воспользоваться методом измерения адсорбции смесей газов, который был разработан и применен нами при исследовании совместной адсорбции смесей $CO_2 + C_2H_4$ и $C_2H_4 + C_3H_6$ на активном угле [1—3], вследствие нестабильности показаний газоанализатора в атмосфере хлористого этила. В связи с этим нам пришлось разработать другой метод измерений. Этот новый метод измерения совместной адсорбции двойных газовых смесей, названный нами «объемно-весовым» методом [4], позволил провести намеченные исследования. Ввиду его простоты и довольно большой универсальности мы рассмотрим этот метод несколько подробнее.

Объемно-весовой метод

Принцип объемно-весового метода измерения совместной сорбции смеси газов или паров заключается в том, что известные количества обоих компонентов газовой фазы, измеренные при помощи газовой бюретки и манометра, вводятся в сосуд известного объема, содержащий адсорбент, подвешенный на адсорбционных весах. Измеряя общую адсорбцию при помощи весов и равновесное давление газовой фазы в сосуде по манометру, можно найти адсорбцию каждого компонента в отдельности и их парциальные давления в газовой фазе.

Действительно, обозначим через G — вес адсорбента на кварцевых весах, подвешенных в сосуде, объем которого равен V. Если через m обозначить суммарную величину адсорбции обоих компонентов, через P — равно-

весное давление газовой фазы, через n_1^0 и n_2^0 — числа молей обоих компонентов, введенные в сосуд, то, считая газовую фазу идеальной, мы можем написать следующие очевидные соотношения:

$$m_1 + m_2 = m; \tag{1}$$

$$m_1 / M_1 + m_2 / M_2 = n_1^0 + n_2^0 - PV / RT = n, \tag{2}$$

где через m_1 и m_2 — обозначены величины адсорбции каждого вещества, выраженные в граммах, через M_1 и M_2 — молекулярные веса компонентов и через n — общее число молей обоих веществ в адсорбционной фазе.

Совместное решение этих уравнений относительно m_1 и m_2 позволяет найти величины адсорбции каждого компонента:

$$m_1 = \frac{n - m / M_2}{\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2}}; \quad m_2 = \frac{n - m / M_1}{\frac{1}{M_2} - \frac{1}{M_1}}. \tag{3}$$

Отсюда легко могут быть найдены значения чисел молей обоих компонентов в адсорбционной фазе $n_1 = m_1/M_1$ и $n_2 = m_2/M_2$ и соответствующие значения адсорбции обоих веществ (отнесенные к 1 г адсорбента) $a_1 = n_1/G$ и $a_2 = n_2/G$, а также числа молей в газовой фазе $n_1' = n_1^0 - n_1$ и $n_2' = n_2^0 - n_2$, а следовательно, и парциальные давления p_1 и p_2 обоих компонентов:

$$p_1 = \frac{n_1'}{n_1' + n_2'} P; \quad p_2 = \frac{n_2'}{n_1' + n_2'} P. \tag{4}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

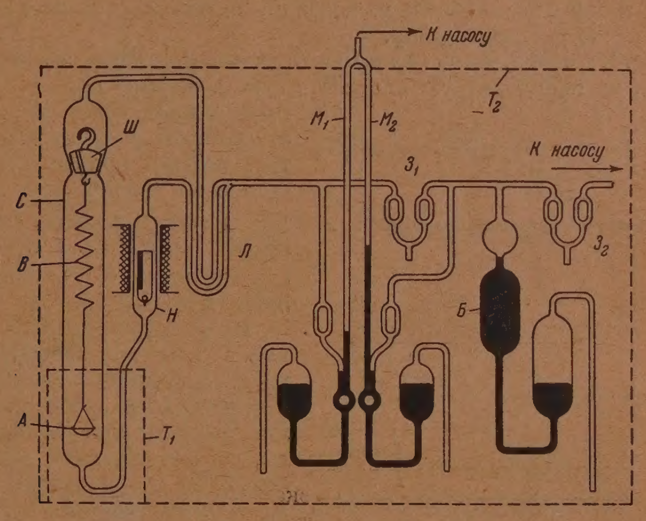
Схема прибора для измерения адсорбции смеси объемно-весовым методом изображена на фиг. 1. Навеска активного угля (G =0,175 г). помещена в чашечку A кварцевых сорбционных весов B, подвешенных на крючке внутреннего сухого шлифа $Ш$ в сосуде C. Весы смонтированы на стеклянной рамке, снабженной отсчетной шкалой, позволяющей вести измерения в широком интервале растяжений пружины с постоянной абсолютной точностью [5]. Отсчет положения указателя производился с точностью ± 2 деления окулярного микрометра катетометра, что соответствует абсолютному смещению указателя ±0,004 мм. Весы были предварительно прокалиброваны при рабочей температуре термостата (74°), в котором они находились; их чувствительность была равна $8{,}58 \cdot 10^{-6}$ г на одно деление окулярного микрометра.

Поршневой стеклянный насос H введен в прибор для создания циркуляции газовой смеси в сосуде с весами с целью ускорения установления адсорбционного равновесия. Газовая бюретка $Б$, соединенная с манометром M_2, служит для измерения порций обоих компонентов газовой смеси. Через ртутный затвор $З_2$, снабженный двумя притертыми стеклянными клапанами, бюретка может быть сообщена с одним из двух резервуаров (не показанных на схеме), содержащих воду и хлористый этил. Измерения давления пара в бюретке и равновесного давления в сосуде C производятся двумя одинаковыми манометрами M_2 и M_1 с точностью ±0,05 мм. Подробное описание насоса H и манометров дано в нашей статье [1].

Для повышения точности измерения давления паров воды было решено провести все измерения при повышенной температуре. С этой целью во время опыта адсорбент помещался в термостат T_1, питаемый через змеевик водой из ультратермостата. При помощи этого термостата температура адсорбента поддерживалась прн 74 ± 0,01°. Весь прибор был помещен в воздушный термостат T_2 (показанный на фиг. 1 пунктиром), в котором поддер-

живалась несколько более низкая температура ($72 \pm 0{,}5°$) для устранения возможной конденсации паров ртути на адсорбенте.

Перед проведением измерений совместной адсорбции были произведены предварительные опыты с хлористым этилом и отдельно с парами воды для проверки правильности калибрирования весов и объема V. Вычисленные на основании объемных измерений значения адсорбции очень хорошо совпадали с результатами непосредственного измерения адсорбции при помощи весов. Первоначально были произведены измерения изотерм адсорбции H_2O и C_2H_5Cl. После этого были проведены 4 серии измерений совместной адсорбции смесей $H_2O+C_2H_5Cl$. Перед проведением каждой серии опытов адсорбент откачивался в течение 2 час. при температуре 420° до вакуума $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. В качестве адсорбируемых веществ были



Фиг. 1. Схема прибора

взяты дестиллированная вода и очень чистый препарат хлористого этила для медицинских целей. Оба вещества были тщательно освобождены от растворенных газов и сохранялись в баллонах, отделенных ртутными затворами от остальной аппаратуры.

При проведении серии опытов по адсорбции смесей в бюретку вводилась некоторая порция C_2H_5Cl через затвор $З_2$ при закрытом затворе $З_1$ и после измерения количественно переводилась в сосуд C путем охлаждения ловушки $Л$ жидким азотом. Затем измерялось изменение веса адсорбента и равновесное давление, после чего в бюретку вводилась порция паров воды. Измеренное количество воды переводилось через затвор $З_1$ в сосуд C путем охлаждения ловушки жидким азотом. При этой операции бо́льшая часть хлористого этила, адсорбированного на угле, десорбировалась и собиралась в ловушке. Затем закрывался затвор $З_1$, нагревалась ловушка $Л$, включался насос H и проводились наблюдения за положением весов и за манометром M_1. После установления равновесия и измерения равновесных величин адсорбции и давления измерялась следующая порция воды в бюретке и переводилась в сосуд C. Таким образом, в каждой серии измерений суммарное количество C_2H_5Cl в газовой фазе и на адсорбенте оставалось постоянным. При принятом способе измерений после удаления сосуда Дьюара с жидким азотом, при нагревании ловушки $Л$, сперва испарялся хлористый этил, который при этом в первую очередь адсорбировался на угле, а затем происходило испарение воды из ловушки и наблюдался медленный процесс адсорбции воды.

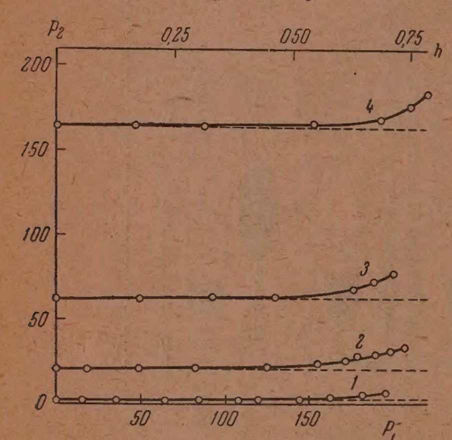
Полученные результаты

При помощи описанного метода были произведены измерения изотерм адсорбции чистых компонентов — H_2O и C_2H_5Cl на активном угле при 74° в интервале относительных давлений p/p_s от 0 до 0,85 (т. е от 0 до 240 мм рт. ст.) для воды и в интервале от 0 до 500 мм рт. ст. — для хлористого этила, а также проведены четыре серии измерений адсорбции смесей $H_2O+C_2H_5Cl$ при той же температуре. Так как при адсорбции смеси адсорбция каждого компонента есть функция двух независимых переменных — равновесных парциальных давлений обоих компонентов p_1 и p_2, то

$$a_1 = f_1(p_1, p_2);\quad a_2 = f_2(p_1, p_2). \tag{5}$$

Здесь, как и в дальнейшем изложении, индекс 1 относится к воде, индекс 2 — к хлористому этилу.

На фиг. 2 в координатах (p_2, p_1) изображены проекции экспериментальных точек на координатную плоскость $a_i = 0$. Четыре кривые *1, 2, 3, 4*, проведенные через эти точки, соответствуют четырем сериям опытов. Каждая кривая отвечает постоянному количеству n_2^0 хлористого этила в системе, причем для кривых *1, 2, 3* и *4* n_2^0 соответственно равно 0,112; 0,552; 1,332 и 3,091 мМ C_2H_5Cl.



Фиг. 2. Проекции экспериментальных точек на плоскость $a_i = 0$

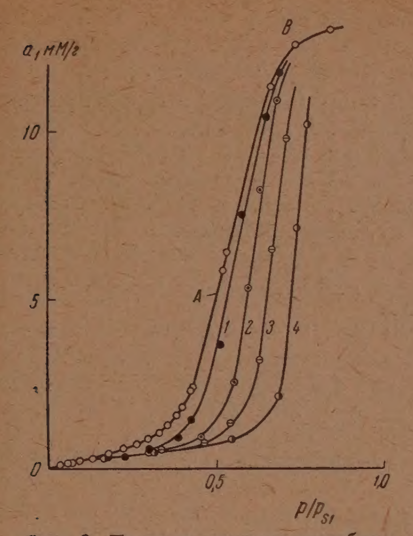
На фиг. 3 кривая *A* представляет изотерму адсорбции паров воды в отсутствие хлористого этила, а кривые *1—4* изображают проекции изотерм адсорбции паров воды, соответствующих кривым *1—4* фиг. 2, на координатную плоскость $p_2 = 0$. На фиг. 4 кривые *1—4* представляют проекции изотерм адсорбции C_2H_5Cl, соответствующих кривым *1—4* фиг. 2, на ту же координатную плоскость $p_2 = 0$. В обоих случаях кружками отмечены проекции экспериментальных точек.

Кривые фиг. 3 и 4 в выбранном масштабе почти не отличаются от кривых, соответствующих не постоянству содержания C_2H_5Cl в системе, а постоянному парциальному давлению p_2 над адсорбентом, т. е. почти не отличаются от кривых, получающихся при рассечении изотермических поверхностей адсорбции H_2O и C_2H_5Cl плоскостями $p_2 = \text{const}$, которые показаны на фиг. 2 пунктиром. Вследствие этого в дальнейшем мы будем считать для простоты, что кривые фиг. 3 и 4 отвечают постоянным значениям p_2, равным для кривых *1, 2, 3* и *4* соответственно 2, 20, 62 и 164 мм рт. ст.

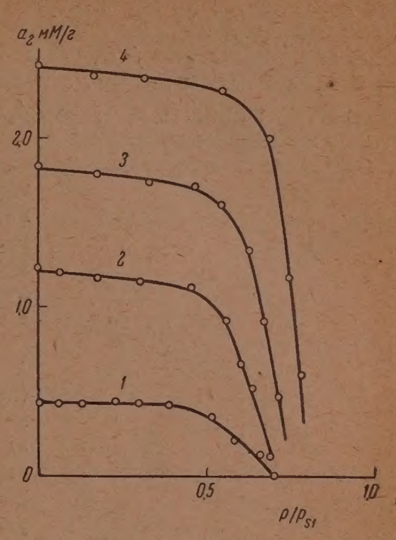
Обсуждение результатов

Как видно из фиг. 3, присутствие хлористого этила в газовой фазе резко изменяет характер адсорбции воды на угле. С ростом парциального давления C_2H_5Cl изотермы адсорбции H_2O смещаются в область больших относительных давлений h водяного пара, причем крутизна подъема средней линейной части изотермы увеличивается. Это наблюдение находится в качественном согласии с результатами, полученными в работе Дубинина и Завериной [6], изучавших влияние адсорбции бензола и дибутилфталата на форму изотермы адсорбции водяного пара на угле и обнаруживших смещение изотермы вправо с ростом количества адсорби-

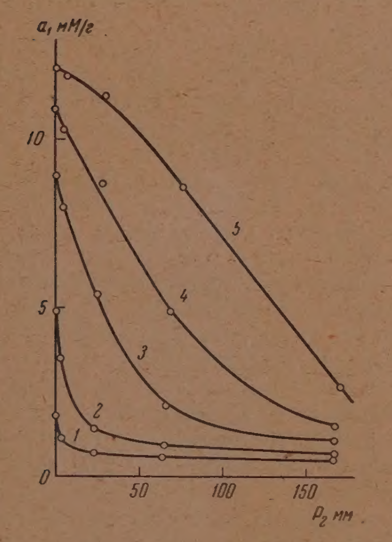
рованного бензола. Весьма своеобразной оказывается зависимость адсорбции хлористого этила от величины относительного давления воды при постоянном p_2. Кривые, изображенные на фиг. 4, показывают, что с ростом h



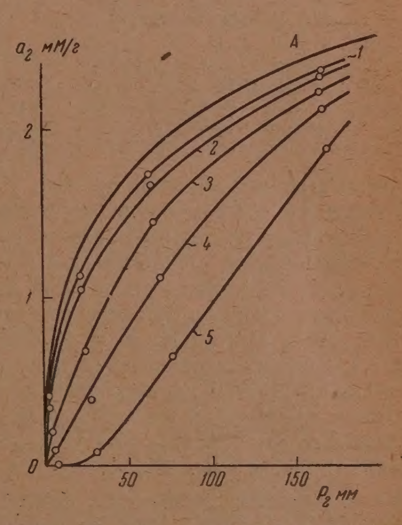
Фиг. 3. Проекции изотерм адсорбции воды на плоскость $p_2 = 0$



Фиг. 4. Проекции изотерм адсорбции хлористого этила на плоскость $p_2 = 0$



Фиг. 5. Кривые $a_1 = f_1(p_2)$ при $h = \text{const}$; $1 - h = 0{,}40$; $2 - h = 0{,}50$; $3 - h = 0{,}60$; $4 - h = 0{,}65$; $5 - h = 0{,}70$



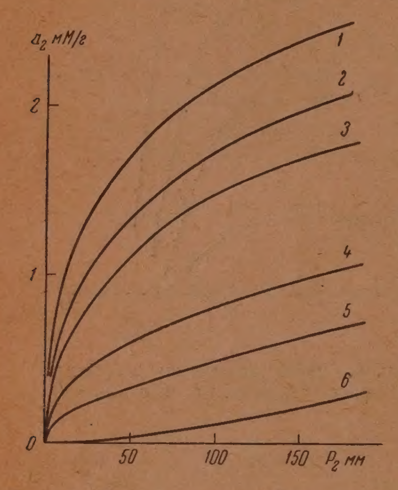
Фиг. 6. Кривые $a_2 = f_2(p_2)$ при $h = \text{const}$; $A - h = 0$; $1 - h = 0{,}40$; $2 - h = 0{,}50$; $3 - h = 0{,}60$; $4 - h = 0{,}65$; $5 - h = 0{,}70$

адсорбция C_2H_5Cl сперва почти не меняется или очень медленно убывает. Однако при $h > 0{,}5$ наблюдается резкое падение адсорбции хлористого этила, причем для кривой *1* при $h > 0{,}7$ величина a_2 становится практически равной нулю, т. е. при этих условиях почти весь хлористый этил вытесняется водой из угля. Величина h, при которой происходит почти

полное вытеснение хлористого этила из угля, растет с увеличением p_2, как это видно из фиг. 4 при переходе от кривой *1* к кривой *4*.

Для более ясного представления о форме поверхностей адсорбции обоих компонентов (5) мы построили на основании кривых фиг. 2, 3 и 4 сечения поверхностей (5) плоскостями $h = p_1/ps_1 = \text{const}$. Полученные семейства кривых $a_1 = f_1(C, p_2)$ и кривых $a_2 = f_2(C, p_2)$ с параметром $p_1 = C$ представлены на фиг. 5 и соответственно на фиг. 6.

Как видно из фиг. 5, при $h = 0,4$ и $h = 0,5$ (кривые *1* и *2*) уже при сравнительно небольших значениях p_2 наблюдается резкое подавление адсорбции воды. Однако с дальнейшим ростом h для вытеснения воды хлористым этилом из адсорбционной фазы требуются все большие и большие значения p_2. Угловой коэффициент кривых *1—5* при $p_2 = 0$ убывает по абсолютной величине при переходе от кривой *1* к кривой *5*.



Фиг. 7. Изотермы $a_2 = f(p_2)$ при $a_1 = \text{const}$; *1* — $a_1 = 0$; *2* — $a_1 = 2,0$; *3* — $a_1 = 5,0$; *4* — $a_1 = 8,0$; *5* — $a_1 = 10,0$; *6* — $a_1 = 12,0$

Из фиг. 6 следует, что при значении h до 0,5 изотермы адсорбции C_2H_5Cl (кривые *1* и *2*) мало изменяют свою форму по сравнению с исходной изотермой адсорбции хлористого этила в отсутствие воды (кривая *A*). При дальнейшем росте h наблюдается значительное уменьшение наклона кривой в начале координат, а при $h = 0,7$ (кривая *5*) изотерма адсорбции в начальном участке изменяет знак кривизны и становится вогнутой.

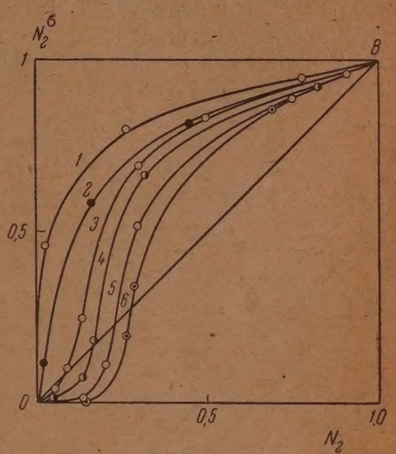
Для суждения о форме изотерм адсорбции C_2H_5Cl при различных постоянных значениях адсорбции воды мы построили на основании кривых фиг. 2—4 кривые $a_2 = f(p_2)$ при $a_1 = \text{const}$. На фиг. 7 изображены полученные таким образом кривые. Как видно из фиг. 7, с ростом a_1 адсорбируемость хлористого этила быстро убывает. Однако форма изотермы адсорбции меняется мало и резкое изменение кривизны в начале кривой сохраняется при $a_1 = 10,0$ мМ/г. На основании этого факта можно думать, что даже при больших значениях адсорбции воды поверхность угля по отношению к хлористому этилу остается неоднородной. Повидимому, в интервале от $a_1 = 10,0$ до $a_1 = 12,0$ мМ/г изотерма адсорбции C_2H_5Cl меняет свою форму и становится вогнутой. Только при этих значениях a_1 хлористый этил в области малых давлений p_2 практически не адсорбируется на угле при изученной температуре. Следует отметить, что кривая, соответствующая $a_1 = 12,0$, менее надежна, так как она построена путем экстраполяции кривых фиг. 3 и 4.

На основании сказанного можно заключить, что рассматриваемая система $H_2O + C_2H_5Cl$ является значительно более сложной, чем изученные нами ранее системы $CO_2 + C_2H_4$ и $C_2H_4 + C_3H_6$. В связи с этим отметим, что для системы $H_2O + C_2H_5Cl$ не соблюдается найденное ранее правило [2,3] прямолинейности изостер суммарной адсорбции. Подобно этому оказывается значительно более сложной зависимость молярной доли N_2^σ хлористого этила в адсорбционной фазе от его молярной доли N_2 в газовой фазе.

На фиг. 8 изображена зависимость N_2^σ от N_2 при различных значениях постоянного общего давления P в газовой фазе. При $P < 0,5\, p_{s1}$ кривые $N_2^\sigma = F(N_2)$ очень напоминают соответствующие кривые для ранее изученных

смесей, причем коэффициент избирательности α_2 для хлористого этила изменяется, например для кривой 1, от 30 до 5. Однако с ростом P эти кривые приобретают S-образную форму с точкой перегиба и в начальной части располагаются ниже диагонали OB, вдоль которой $\alpha_2 = 1$. При этом нижняя часть этих кривых (например кривой 6), до пересечения с диагональю, соответствует значениям $\alpha_2 < 1$ (и, следовательно, значениям коэффициента избирательности для воды $\alpha_1 > 1$), а часть кривой, лежащая выше этой диагонали, соответствует значениям $\alpha_2 > 1$.

Рассмотрение кривых, изображенных на фиг. 4 и фиг. 5, позволяет заключить, что при адсорбции смеси $H_2O + C_2H_5Cl$ существует отчетливо выраженная конкуренция между молекулами обоих видов. С ростом p_1 (при $p_2 = \text{const}$) происходит вытеснение молекул C_2H_5Cl водой из угля (см. фиг. 4), причем этот процесс, повидимому, может вести к полному вытеснению хлористого этила. В то же время при $p_1 = \text{const}$ с ростом p_2 (см. фиг 5) происходит вытеснение молекул H_2O из поверхностной фазы, причем этот процесс, повидимому, не приводит к полному вытеснению воды из угля, во всяком случае при $p_2 < 200$ мм рт. ст.



Фиг. 8. Зависимость $N_2^с = F\ (N_2)$ при $P = \text{const}$; $1 - P = 80$; $2 - P = 140$; $3 - P = 180$; $4 - P = 200$; $5 - P = 220$; $6 - P = 240$

Рассмотрим несколько подробнее вопрос о стехиометрии вытеснения, т. е. вопрос о том, в каком отношении молекулы одного компонента могут замещать в адсорбционной фазе молекулы другого компонента. Такая постановка вопроса имеет смысл только при наложении определенных условий на парциальные давления, например условия $p_1 = \text{const}$ или $p_2 = \text{const}$. Действительно, исключая в уравнениях (5) p_1 или p_2, получим

$$a_1 = \varphi_1 (a_2, p_2) \text{ или } a_2 = \varphi_2 (a_1, p_1). \tag{6}$$

Назовем коэффициентом вытеснения γ каждую из производных, получаемых из уравнений (6):

$$\gamma_1 = -\left(\frac{\partial a_1}{\partial a_2}\right)_{p_2=\text{const}} \text{ или } \gamma_2 = -\left(\frac{\partial a_2}{\partial a_1}\right)_{p_1=\text{const}}. \tag{7}$$

В общем случае, не зная вида функций f_1 и f_2, мы ничего не можем сказать заранее о величинах γ_1 и γ_2.

Нетрудно найти выражение (6) и (7) для случая адсорбции смеси, описываемого на языке теории Ленгмюра:

$$a_1 = -\left(1 + \frac{1}{b_2 p_2}\right) a_2 + a_m \text{ или } a_2 = -\left(1 + \frac{1}{b_1 p_1}\right) a_1 + a_m \tag{8}$$

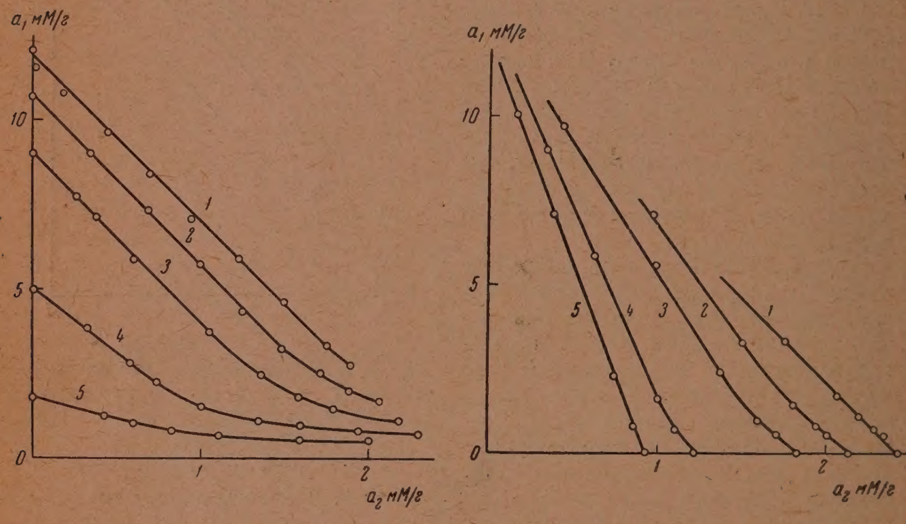
и соответственно

$$\gamma_1 = 1 + \frac{1}{b_2 p_2} \text{ или } \gamma_2 = 1 + \frac{1}{b_1 p_1}. \tag{9}$$

Таким образом, коэффициенты γ_1 и γ_2 зависят от p_1 или p_2 и от адсорбционных коэффициентов: при $p_2 \to \infty$ $\gamma_1 \to 1$ и при $p_1 \to \infty$ $\gamma_2 \to 1$. Следовательно, в рассматриваемом случае одна молекула первого компонента вытесняет одну молекулу второго компонента только при $p_2 \to \infty$, т. е. в насыщенном монослое. При меньших степенях заполнения $\gamma_1 > 1$

и $\gamma_2 > 1$. В координатах (a_2, a_1) семейство кривых, описываемых первым из уравнений (8), представляет собой пучок прямых, выходящих из точки с координатами $(0, a_m)$. Тангенс угла наклона этих прямых убывает с ростом p_2 и стремится к -1 при $p_2 \to \infty$. Соответствующий пучок прямых, описываемых вторым из уравнений (8), исходит из точки с координатами $(a_m, 0)$, причем угловой коэффициент этих прямых растет с ростом p_1 и приближается к -1 при $p_1 \to \infty$.

При построении кривых $a_1 = \varphi(a_2)$ для изученных ранее систем [1—3] мы получили кривые, близкие к прямым линиям, причем их наклон изменяется таким образом, что коэффициенты γ_1 и γ_2 с ростом p_2 и p_1 приближаются к значению 1. По кривым фиг. 5 и 6 мы построили кривые зависимости адсорбции воды a_1 от адсорбции хлористого этила a_2. На фиг. 9 изображен результат этого построения при $p_1 = \text{const}$, а на фиг. 10 представлены аналогичные кривые для $p_2 = \text{const}$.



Фиг. 9. Зависимость $a_1 = F_1(a_2)$ при $h = \text{const}$; *1* — $h = 0{,}70$; *2* — $h = 0{,}65$; *3* — $h = 0{,}60$; *4* — $h = 0{,}50$; *5* — $h = 0{,}40$

Фиг. 10. Зависимость $a_1 = F_2(a_2)$ при $p_2 = \text{const}$; *1* — $p_2 = 160$; *2* — $p_2 = 100$; *3* — $p_2 = 60$; *4* — $p_2 = 20$; *5* — $p_2 = 10$

С ростом параметра $h = p_1 / p_{s1}$ кривые $a_1 = F_1(a_2)$ на фиг. 9 постепенно выпрямляются и их наклон возрастает. Для соответствующих кривых, изображенных на фиг. 10, наклон уменьшается с ростом p_2. Однако в отличие от рассмотренного ранее случая уравнений (8) и (9) предельное значение, к которому стремится угловой коэффициент линейной части кривых фиг. 9 с ростом p_1, довольно точно равно -5 (на фиг. 9 и 10 масштаб по оси абсцисс в 5 раз больше масштаба по оси ординат). К этой же величине -5 приближается угловой коэффициент линейной части кривых фиг. 10 с ростом p_2 (см. кривую, соответствующую $p_2 = 160$). Таким образом, предельные значения коэффициентов γ_1 и γ_2 в данном случае равны не 1, а числу 5. Иными словами, при больших давлениях для вытеснения одной молекулы C_2H_5Cl необходимо 5 молекул H_2O.

Если допустить, что в области больших давлений p_1 и p_2, соответствующей предельному значению коэффициентов γ, мы имеем дело с объемным вытеснением из пор угля одного ожиженного компонента другим, также ожиженным компонентом, то в этом случае коэффициент γ должен быть равен отношению молярных объемов V_2 / V_1 хлористого этила и воды. Принимая нормальные значения плотности δ воды и хлористого этила, мы получим для этого отношения значение 3,9. Крайне мало вероятно

предположение о том, что отношение δ_1 / δ_2 в порах угля в 1,27 раз больше соответствующего отношения нормальных плотностей H_2O и C_2H_5Cl. Вследствие этого мы думаем, что значение $\gamma = 5$ противоречит представлению об эквивалентном объемном вытеснении одного жидкого компонента другим. Кроме того, можно привести другой аргумент против этого представления. Наибольшее относительное давление хлористого этила, достигнутое в наших опытах, составляет 0,033. При столь малом относительном давлении хлористый этил безусловно не может находиться в порах угля в виде жидкой фазы.

Если допустить, что вода находится в адсорбционной фазе в виде жидкости, сконденсированной в капиллярах, а хлористый этил адсорбирован на поверхности угля, то при этом предположении невозможно объяснить постоянство величины γ, так как очевидно, что в системе пор разного размера процесс вытеснения жидкой водой адсорбционного слоя хлористого этила не может характеризоваться постоянным значением γ.

Если трактовать крутой подъем на изотермах адсорбции воды на угле как следствие капиллярной конденсации, то возникают существенные трудности при объяснении найденного нами и представленного на фиг. 3 сдвига кривых *1—4* вправо от начала координат и последовательного возрастания крутизны их средней части. Применяя к этим кривым уравнение Томсона, мы, очевидно, получим семейство различных «кривых распределения» объемов пор по их радиусам, вместо единой кривой распределения, фактически характеризующей данный пористый адсорбент. С формальной точки зрения, это затруднение можно было бы обойти, приписав каждой из кривых на фиг. 3 различное (и переменное вдоль каждой кривой) значение краевого угла. Однако, с нашей точки зрения, капиллярная конденсация возможна только после образования по меньшей мере мономолекулярного адсорбционного слоя, так как для этого процесса, очевидно, необходимо предварительное образование мениска. Если же адсорбент уже покрыт мономолекулярным слоем, то трудно представить себе краевой угол отличным от нуля.

Вследствие этих соображений мы считаем, что полученные нами результаты противоречат представлению о капиллярной конденсации и, для объяснения наблюдаемых явлений следует исходить из другого механизма процесса адсорбции воды на угле без привлечения гипотезы о капиллярной конденсации.

Уже высказывалось предположение [7], что при адсорбции молекул воды на поверхности угля большую роль играют водородные связи, образующиеся между адсорбированными молекулами. Можно думать что при малых степенях заполнения поверхности адсорбция обусловлена слабыми ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия молекул H_2O с поверхностью угля. С увеличением поверхностной концентрации растет вероятность образования комплексов, состоящих из нескольких молекул H_2O, связанных водородными связями. Как известно, в газовой фазе молекулы воды не ассоциированы, так как энергия теплового движения достаточна для разрушения образующихся комплексов. Однако в поверхностном слое силовое поле адсорбента стабилизирует образующиеся комплексы и они оказываются устойчивыми. С ростом давления водяного пара на поверхности угля появляются островки двумерной конденсированной фазы, образованной обрывками цепей молекул воды, связанных водородными связями. При достаточно большом давлении этот процесс приводит к заполнению всей поверхности угля сеткой, состоящей из этих обрывков цепей молекул воды, причем дипольные моменты молекул H_2O лежат в плоскости, параллельной поверхности адсорбента. Такой мономолекулярный слой воды является не локализованным и он принципиально отличен от локализованного мономолекулярного слоя воды на ионном кристалле (или на силикагеле), так как в этом последнем случае дипольные моменты молекул воды ориентированы под углом к поверхности адсорбента и между

молекулами действуют силы отталкивания, а образование водородных связей в пределах мономолекулярного слоя невозможно. Именно образование водородных связей между адсорбированными молекулами обуславливает вогнутость начальной части изотермы адсорбции воды на угле (а может быть, и в других случаях), так как отрицательный знак кривизны изотермы в начальной области указывает на преобладание сил притяжения между адсорбированными молекулами [5].

Отметим, что с развиваемой точки зрения атомы водорода в адсорбированной молекуле воды можно рассматривать как своего рода адсорбционные центры. Легко видеть, что с увеличением поверхностной концентрации число адсорбционных центров будет не уменьшаться, как в случае адсорбции на ионном кристалле, а расти. Может быть именно это обстоятельство приводит к быстрому возрастанию крутизны изотермы воды на угле в средней ее части.

Следует иметь в виду, что изотерма адсорбции воды на непористой саже [7] очень напоминает изотерму адсорбции воды на угле, что, вероятно, указывает на одинаковый механизм адсорбции в обоих случаях.

По нашему мнению, процесс быстрого роста адсорбции воды на угле в интервале h 0,4—0,7 представляет собой двумерный фазовый переход. Однако этот процесс двумерной конденсации происходит не при постоянном давлении p_1, а в довольно широком интервале давлений. Формально наличие этого интервала можно объяснить, вводя представление о неоднородности поверхности, однако есть основание думать, что для процесса адсорбции воды поверхность угля весьма однородна, так как адсорбционный потенциал определяется в основном энергией водородной связи, а не энергией взаимодействия с поверхностью. Возможно, что даже на идеально однородной поверхности этот процесс образования конденсированной двумерной фазы будет протекать в некотором интервале значений h.

Если исходить из рассмотренного механизма адсорбции воды на угле, то придется допустить, что процесс вытеснения хлористого этила водой разыгрывается в мономолекулярном слое. Возможно, что равенство $\gamma = 5$ определяется чисто энергетическими соображениями. Так как теплота адсорбции хлористого этила на угле составляет ~ 12 ккал/моль, а энергия одной водородной связи для воды $\sim 3{,}5$ ккал/моль, то при $\gamma = 5$ среднее число водородных связей на молекулу, разрываемых при замене одной молекулой C_2H_5Cl пяти молекул H_2O, не превышает $\frac{12}{5 \cdot 3{,}5} \approx 0{,}75$. Отсюда можно сделать вывод, что средняя степень ассоциации молекул воды в поверхностном слое, повидимому, больше двух, но вряд ли превышает четыре.

Представление, согласно которому крутой подъем изотерм адсорбции воды на угле вызван двумерным фазовым переходом, а не капиллярной конденсацией, позволяет качественно объяснить сдвиг кривых на фиг. 3. Очевидно, что наличие молекул C_2H_5Cl на поверхности угля уменьшает вероятность образования ассоциированных комплексов $(H_2O)_n$ в адсорбционной фазе. Это приводит к тому, что начало крутого подъема смещается в область более высоких значений h. В дальнейшем, как было показано выше, происходит вытеснение молекул C_2H_5Cl, и в результате этого процесса адсорбционные свойства поверхности угля приближаются к свойствам поверхности, характеризуемой изотермой A на фиг. 3. С этой точки зрения, естественна тенденция кривых фиг. 3 к сближению с ростом адсорбции воды.

Отметим также, что если в соответствии с только что изложенными представлениями считать точку B на изотерме A фиг. 3 отвечающей заполненному монослою, то, принимая площадку, приходящуюся на молекулу воды, равной 10Å^2, получим для удельной поверхности угля довольно правдоподобную величину ~ 700 м^2/г. Следует, однако, подчеркнуть, что хотя для изученного нами угля экспериментальные данные могут быть объяснены без привлечения представлений о капиллярной конденсации, это не

значит, конечно, что в других случаях процесс двумерного фазового перехода воды на угле не может быть осложнен одновременно протекающей капиллярной конденсацией в духе представлений о «вынужденной» капиллярной конденсации, которые были развиты Дубининым и Завериной [8, 9].

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность М. М. Дубинину и Б. В. Ильину за их неизменный интерес к этой работе.

ВЫВОДЫ

1. Описан новый объемно-весовой метод измерения совместной адсорбции двойных смесей газов или паров на твердых адсорбентах.

2. Измерена совместная адсорбция смесей $H_2O + C_2H_5Cl$ на активном угле при 74° в интервале относительных давлений водяного пара от 0 до 0,85 и в интервале парциальных давлений p_2 хлористого этила от 0 до 180 мм рт. ст.

3. Изотермы адсорбции воды при $p_2 = \text{const}$ смещаются с ростом значения p_2 вправо от начала координат, причем крутизна подъема их средней линейной части увеличивается.

4. При постоянном парциальном давлении хлористого этила с увеличением относительного давления h водяного пара выше 0,5 наблюдается резкое уменьшение сорбции хлористого этила. При дальнейшем росте h хлористый этил почти полностью вытесняется водой из угля.

5. Рассмотрен вопрос о стехиометрии адсорбционного вытеснения при адсорбции двойных газовых смесей. Показано, что в рамках теории Ленгмюра с ростом давления коэффициент вытеснения γ стремится к единице. Найдено, что при адсорбции смесей $H_2O + C_2H_5Cl$ на угле при больших давлениях γ приближается к числу 5 и, следовательно, при адсорбционном вытеснении пять молекул H_2O эквивалентны одной молекуле C_2H_5Cl.

6. Указаны трудности, возникающие при истолковании полученных результатов с точки зрения представления о капиллярной конденсации воды для изученной системы, и рассмотрен один из других возможных механизмов адсорбции воды на угле, основанный на предположении о двумерном фазовом переходе в адсорбционном слое, обусловленном образованием водородных связей между адсорбированными молекулами воды.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
12.V 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, ЖФХ **26**, 253 (1952).
2. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, ДАН **85**, 1065 (1952).
3. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 997.
4. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, ДАН **90**, 811 (1953).
5. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Проблемы кинетики и катализа 7, 383 (1949).
6. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ **23**, 57 (1949).
7. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ДАН **86**, 95 (1952).
8. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ДАН **56**, 715 (1947).
9. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ **21**, 1373 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

А. А. ГРИНБЕРГ, А. И. ДОБРОБОРСКАЯ и Г. А. ШАГИСУЛТАНОВА

К ВОПРОСУ ОБ ИЗОМЕРИИ ДИНИТРОДИБРОМОПЛАТОАТОВ

Согласно координационной теории соединения типа $K_2[PtX_2Y_2]$, где X и Y — кислотные остатки, должны были бы существовать в виде двух геометрических изомеров цис- и транс-строения:

$$\begin{bmatrix} X & & Y \\ & Pt & \\ X & & Y \end{bmatrix} K_2 \text{ (цис) и } \begin{bmatrix} X & & Y \\ & Pt & \\ Y & & X \end{bmatrix} K_2 \text{ (транс)}$$

Подобная изомерия известна на очень большом числе примеров для соединений типа $[Pta_2X_2]$, где a — амин и X — кислотный остаток, а также для соединений типа $[Pta_2a'_2]X_2$, где a и a′ — молекулы различных аминов[1]. Однако для соединений, в которых с платиной связаны только обычные кислотные остатки, такая изомерия до сих пор не наблюдалась. Это обстоятельство одно время рассматривалось как аргумент в пользу тетраэдрической (а не плоскостной) структуры соединений этого типа. В дальнейшем его стали рассматривать как следствие легкой подвижности координированных кислотных остатков и связанной с этим легкостью перегруппировок.

В 1951 г. аналогичная изомерия для производных четырехвалентной платины была описана Бабаевой на примере соединений состава $K_2[Pt(NO_2)_3Cl_3]$ [2].

В настоящей работе показано, что соединение состава $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$ может быть получено в двух изомерных формах. Правда, нам пока не удалось полностью разделить и получить отдельные изомеры в чистом виде, но превращения соли $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$ говорят за то, что соль представляет собой смесь двух изомеров, стоящих друг к другу в отношении цис-транс-изомерии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изомерные формы соединения $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$ были получены по реакции:

$$K_2[Pt(NO_2)_4] + K_2[PtBr_4] \rightarrow 2K_2[Pt(NO_2)_2Br_2].$$

При смешении эквимолекулярных количеств $K_2[Pt(NO_2)_4]$ и $K_2[PtBr_4]$ и нагревании на водяной бане в течение около получаса характерный цвет бромоплатинита постепенно исчезает и получается золотисто-желтый раствор, из которого при упаривании выделяется соль состава $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$. При действии аммиака на раствор $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$, полученный при взаимодействии $K_2[Pt(NO_2)_4]$ и $K_2[PtBr_4]$, довольно быстро происходит выпадение бесцветного кристаллического осадка. Если быстро отсосать его, то из маточника через некоторое время начинает выделяться вторая порция кристаллов, несколько отличающихся по форме.

Анализ показал, что обе фракции полученной таким образом соли имеют состав, отвечающий формуле $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$.

Анализ фракции I

Найдено %: Pt 60,64; 60,34
$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$. Вычислено %: Pt 60,78

Анализ фракции II

Найдено %: Pt 60,71; 60,52; 59,65
$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$. Вычислено %: Pt 60,78

Тем самым ясно, что взаимодействие с NH_3 в основном протекает по уравнению:

$$K_2[Pt(NO_2)_2Br_2] + 2NH_3 \rightarrow [Pt(NH_3)_2(NO_2)_2] + 2KBr\,^*.$$

Конфигурация солей обеих фракций была определена посредством тиомочевинной реакции Курнакова. Оказалось, что фракция I состоит из транс-динитродиамминплатины; фракция II — из смеси цис-и транс-динитродиамминплатины.

Наряду с этим для характеристики конфигурации была применена новая реакция, заключающаяся в действии на испытуемый препарат динитродиамминплатины нескольких капель фенолфталеина и значительного избытка (10 молей на 1 моль соли) иодистого калия. Трансдинитродиамминплатина дает при этом желтый осадок, представляющий собой транс $[Pt(NH_3)_2J_2)]$, причем первоначально бесцветный раствор становится желтым.

Анализ желтой соли

Найдено %: Pt 40,50; 40,54
$[Pt(NH_3)_2J_2]$. Вычислено %: Pt 40,41

В тех же условиях цис-изомер дает яркокрасное окрашивание раствора, очевидно, обусловленное вытеснением из внутренней сферы аммиака, лабилизованного противолежащей нитрогруппой.

Тот факт, что при действии аммиака на раствора $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$ получается не цис-изомер, как должно было бы быть в соответствии с закономерностью Пейроне, а смесь обоих изомеров и притом с преобладанием трансформы является весьма интересным.

Могут быть два объяснения такого положения: 1) можно представить себе, что оба изомера образуются в процессе действия аммиака на одну и ту же, находящуюся в растворе соль, и 2) что в растворе присутствуют два изомера соли $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$, которые по-разному взаимодействуют с аммиаком. Второе предположение собственно означает, что соль состава $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$ действительно способна существовать в виде цис- и трансформы.

Для того чтобы решить, какое из предположений правильно, мы попытались осуществить хотя бы частичное разделение предполагаемых изомеров состава $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$ путем дробной кристаллизации. Эта операция производилась следующим образом: раствор соли $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$, полученной, как упомянуто выше, упаривался на водяной бане до начала выделения кристаллов и затем сильно охлаждался погружением в лед. Выделившаяся фракция кристаллов отсасывалась. Из маточника аналогичным образом выделялась следующая порция кристаллов. Отсосанные фракции промывались спиртом и подсушивались при температуре 90—95°.

Фракция I, полученная таким образом, представляет собой светло-желтое кристаллическое вещество; фракция II — несколько темнее (с оранжеватым оттенком). Эта фракция заметно темнеет в процессе сушения. По анализу кристаллы обеих фракций практически не отличаются друг от друга.

* В очень небольшой степени параллельно получается $[Pt(NH_3)_2NO_2Br]$.

Анализ фракции I

Найдено %: ($Pt + K_2SO_4$) 70,65; 70,79; 70,66; 70,68; Pt 37,43; Br 30,28
Вычислено %: ($Pt + K_2SO_4$) 70,34; Pt 37,18; Br 30,42

Анализ фракции II

Найдено %: ($Pt + K_2SO_4$) 70,65; 70,60; 70,83; 70,89; Pt 36,87; Br 29,98
Вычислено %: ($Pt + K_2SO_4$) 70,34; Pt 37,18; Br 30,42

Анализы показывают, что обе фракции имеют состав $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$. В дальнейшем мы поступали так: брали одинаковые навески (по 0,25 г) солей обеих фракций и растворяли в одинаковом количестве воды (2,5 мл). Цвет получающихся растворов несколько отличался друг от друга. Раствор фракции II характеризуется наличием оранжевого оттенка.

К растворам добавлялся аммиак в количествах, рассчитанных по теории на образование диаммина (~0,1 мл 18%-ного раствора NH_3), в результате чего происходило обесцвечивание и выпадение осадков динитродиамминплатины. Обесцвечивание в растворе фракции II происходит значительно медленнее.

В случае обоих растворов собирались отдельно первая и вторая фракции динитродиамминплатины (всего 4 порции соли). Пробы всех порций были проанализированы на содержание платины и оказались соответствующими составу $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$.

Анализ фракции I и II аммиачного производного из первой фракции $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$

Найдено %: Pt 60,84; 60,19
$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$. Вычислено %: Pt 60,78

Анализ фракции I и II аммиачного производного из второй фракции $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$

Найдено %: Pt 60,44; 60,42
$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$. Вычислено %: Pt 60,78

Пробы всех порций испытывались при помощи вышеописанной реакции (KJ + фенолфталеин). При этом оказалось, что первые фракции $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$, полученные из обеих фракций $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$, дают лишь слабо розовую окраску раствора. Поведение этих фракций по отношению к данной реакции мало характерно. Резкое отчетливое различие по отношению к данной реакции показывают вторые фракции аммиачных производных. Соответствующие опыты обнаружили хорошую воспроизводимость. Вторая фракция, полученная из более труднорастворимых кристаллов $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$, дает слабую «цис-реакцию», в то время как соответствующая фракция из легко растворимых кристаллов $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$ дает очень интенсивную реакцию при тех же условиях ее проведения.

Эти результаты показывают, что соль $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$ в процессе дробной кристаллизации действительно подвергается частичному разделению на две модификации, более растворимая из которых обогащена цис-изомером. Очевидно, в процессе взаимодействия $K_2[Pt(NO_2)_4]$ и $K_2[PtBr_4]$ образуются обе теоретически возможные формы. Это непосредственно следует из закономерности транс-влияния Черняева и относительной близости величины транс-влияния обоих кислотных остатков. Формы эти безусловно должны отличаться по совокупности физических свойств и, в частности, по величине растворимости. Разделение их может осложняться принципиально возможным взаимным превращением. Так, можно думать, что в процессе дробной кристаллизации более легко растворимый изомер может переходить в более трудно растворимый. Если скорость подобного превращения достаточно велика, то может произойти заметное обеднение раствора более растворимым изомером. Полученные нами результаты показывают, что в условиях применявшегося режима дробной

кристаллизации все же оставались количества цис-изомера, достаточные для их обнаружения указанным выше способом.

Действие аммиака на раствор динитродибромоплатоата калия, заключающий обе изомерных формы, может идти следующим образом. Цис-динитродиамминплатина может получиться нормальным образом из цис- $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$ по схеме:

$$K_2\begin{bmatrix} NO_2 & & Br \\ & Pt & \\ NO_2 & & Br \end{bmatrix} + 2NH_3 \rightarrow \begin{bmatrix} NO_2 & & NH_3 \\ & Pt & \\ NO_2 & & NH_3 \end{bmatrix} + 2KBr.$$

Что касается транс-динитродиамминплатины, то она может образоваться несколькими путями. Так, например, может возникнуть из цис-$K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$ через промежуточное образование цис-нитробромодиамминплатины, далее превращающейся через транс-динитробромоамминплатоат калия в транс-динитродиамминизомер.

Через те же промежуточные продукты транс-динитродиамминплатина может образоваться и из транс-динитродибромоплатоата калия. Приводим схему соответствующих превращений:

$$K_2\begin{bmatrix} NO_2 & & Br \\ & Pt & \\ NO_2 & & Br \end{bmatrix} + 2NH_3 \rightarrow \begin{bmatrix} NH_3 & & NH_3 \\ & Pt & \\ NO_2 & & Br \end{bmatrix} + KNO_2 + KBr \rightarrow$$

$$\rightarrow K\begin{bmatrix} NH_3 & & NO_2 \\ & Ps & \\ NO_2 & & Br \end{bmatrix} + NH_3 + KBr \rightarrow \begin{bmatrix} NH_3 & & NO_2 \\ & Pt & \\ NO_2 & & NH_3 \end{bmatrix} + 2KBr \quad (1)$$

$$K_2\begin{bmatrix} NO_2 & & Br \\ & Pt & \\ Br & & NO_2 \end{bmatrix} + 2NH_3 \rightarrow \begin{bmatrix} NH_3 & & Br \\ & Pt & \\ NH_3 & & NO_2 \end{bmatrix} + KNO_2 + KBr \rightarrow$$

$$\rightarrow K\begin{bmatrix} NH_3 & & NO_2 \\ & Pr & \\ NO_2 & & Br \end{bmatrix} + NH_3 + KBr \rightarrow \begin{bmatrix} NH_3 & & NO_2 \\ & Pt & \\ NO_2 & & NH_3 \end{bmatrix} + 2KBr \quad (2)$$

ВЫВОДЫ

1. В работе показано, что при взаимодействии эквимолекулярных количеств $K_2[PtBr_4]$ и $K_2[Pt(NO_2)_4]$ получается продукт состава $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$, который ведет себя как смесь геометрически изомерных форм.

2. При действии аммиака на раствор соли $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$, полученной вышеуказанным путем, получается транс-динитродиамминплатина с примесью цис-динитродиамминплатины.

3. Применена новая реакция для различения обоих изомеров динитродиамминплатины.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР
и Технологической институт
им. Ленсовета

Поступило
26.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, 1951.
2. А. В. Бабаева, ДАН 81, 833 (1951

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

Ф. Ф. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

СООБЩЕНИЕ 2*

В предыдущей статье [1] мы считали поверхность адсорбента идеальной плоскостью. Таково было одно из наших исходных предположений. Кроме того, мы считали, что одноэлектронная связь адсорбированного атома с поверхностью настолько слаба (по сравнению с двухэлектронной связью), что ею вообще можно пренебречь.

В настоящей статье мы рассмотрим механизм химической адсорбции, сняв каждое из этих двух предположений. Настоящая статья, как и предыдущая [1], представляет собой сжатое (качественное) изложение основных результатов ряда теоретических исследований автора.

«Тепловой беспорядок» на поверхности кристалла и его роль в адсорбции

Рассмотрим реальную поверхность, которая отличается от идеальной наличием различного рода дефектов, нарушающих строго периодическую структуру поверхности. Среди этих дефектов следует различать макроскопические и микроскопические дефекты.

Макроскопический дефект — это нарушение, охватывающее область, размеры которой значительно превышают размеры отдельной кристаллической ячейки. Сюда относятся трещины на поверхности кристалла, макроскопические включения и т. д. Мы сейчас не будем рассматривать дефекты такого сорта.

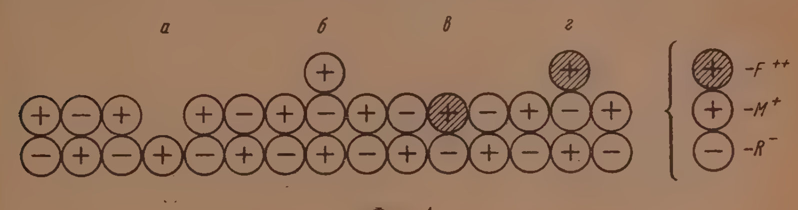
Микроскопический дефект — это нарушение, которое по своим размерам имеет тот же порядок величины, что и отдельная кристаллическая ячейка. В случае микроскопического дефекта периодическая структура поверхности практически восстанавливается на расстоянии нескольких постоянных решетки. Мы ограничимся сейчас рассмотрением дефектов именно этого сорта. Иначе говоря, будем иметь дело не с моделью идеальной поверхности, как в предыдущей статье [1], а с несколько идеализированной моделью реальной поверхности [2, 3].

В качестве примеров микроскопических дефектов, присутствующих на всякой реальной поверхности, отметим следующие: а) пустой узел, образованный в результате удаления иона из поверхностного слоя решетки (фиг. 1, *а*); б) собственный ион или атом решетки, посаженный на поверхность (выброшенный из узла или введенный извне) (фиг. 1, *б*); в) чужеродный атом или ион, посаженный на поверхность (фиг. 1, *г*) или помещенный в узел, т. е. замещающий собственный ион решетки (фиг. 1, *в*).

Наличие дефектов характеризует собой то, что можно назвать «беспорядком» на поверхности кристалла. В общем беспорядке следует различать две части: «биографическую» и «тепловую» доли беспорядка. «Биографический беспорядок» представляет собой ту часть беспорядка, которая

* Доклад на совещании по гетерогенному катализу, Москва, 28 января 1953 г.

сохраняется при абсолютном нуле температуры; это — необратимая часть беспорядка. Степень «биографического беспорядка» определяется технологией образца, всей историей его предшествующей жизни; это — беспорядок, данный решетке, так сказать, «от рождения». На эту часть беспорядка накладывается обратимый «тепловой беспорядок», возврастающий по мере увеличения температуры. Действительно, при нагревании усиливается диссоциация ионов решетки из узлов в междуузловое пространство, и выброс их на поверхность кристалла. При охлаждении, наоборот, решетка постепенно упорядочивается: ионы возвращаются в свои узлы и степень беспорядка уменьшается. Таким образом, сама решетка может как порождать, так и поглощать дефекты. Это существенно.



Фиг. 1

В электронном хозяйстве решетки дефекты играют двоякую роль: некоторые из них являются акцепторами электронов, т. е. ловушками для электронов проводимости; другие — донорами электронов, т. е. поставщиками электронов, тем резервуаром, из которого зона проводимости черпает свободные электроны. Таким образом, дефекты играют роль центров локализации для свободных электронов или для свободных дырок. Выражаясь химическим языком, они являются центрами локализации для свободных валентностей, блуждающих по поверхности кристалла. Иначе говоря, такие блуждающие валентности застревают на местах, где нарушена периодическая структура решетки, и локализуются на этих местах.

Дефекты поверхности можно рассматривать, следовательно, как адсорбционные центры. Такое представление находится в соответствии с представлениями Тэйлора и является в известной мере их расшифровкой. Действительно, согласно Тэйлору, адсорбционными центрами служат геометрические неоднородности поверхности. На нашей идеализированной поверхности такими неоднородностями являются микродефекты.

При обычных условиях концентрация свободных электронов ничтожно мала по сравнению с концентрацией локализованных электронов, т. е. электронов, осевших на дефектах. Иначе говоря, число свободно блуждающих (не локализованных) валентностей мало по сравнению с числом валентностей, локализованных на дефектах. Пока это так, адсорбцией на свободных электронах по сравнению с адсорбцией на дефектах можно пренебречь. Адсорбция на дефектах (одноэлектронная и двухэлектронная связь) была рассмотрена Бонч-Бруевичем[4].

Заметим, что наличие дефектов на поверхности еще не означает ее энергетической неоднородности. Энергетическая неоднородность предполагает наличие адсорбционных центров различных сортов. Если же адсорбционными центрами являются дефекты только одного определенного сорта, характеризующиеся одной и той же теплотой адсорбции q, то в этом случае наша поверхность с адсорбционной точки зрения является энергетически однородной.

Адсорбционные свойства такой поверхности были подробно исследованы. Изотермы адсорбции для такой поверхности, как оказалось, имеют френдлиховский вид (с показателем $^1/_2$); дифференциальная теплота адсорбции оказалась функцией заполнения; кинетика адсорбции также

типично нелэнгмюровская. Иначе говоря, такая поверхность, будучи однородной в обычном смысле этого слова (адсорбционные центры только одного сорта!), ведет себя как неоднородная.

Это обусловлено тем, что число адсорбционных центров на нашей поверхности не остается постоянным, а меняется с температурой. Иначе говоря, специфические нелэнгмюровские свойства поверхности обусловлены тепловой частью беспорядка. Если пренебрегать тепловым беспорядком, сохраняя лишь биографический беспорядок, то все формулы автоматически превращаются в обычные формулы лэнгмюровской теории. Действительно, адсорбционные центры, трактуемые как микродефекты поверхности, или, выражаясь точнее, как электроны (или свободные валентности), локализованные на этих дефектах, участвуют не только в реакции адсорбции и десорбции. Они участвуют, естественно, в реакциях, которые представляют собой реакции порождения и поглощения центров самой решеткой. Эти реакции протекают на поверхности параллельно с реакциями адсорбции и десорбции.

Учет этих реакций и означает учет теплового беспорядка. Игнорирование этих реакций означает возвращение в рамки лэнгмюровской теории, которая оперирует с постоянным (не меняющимся с температорой) числом адсорбционных центров, т. е. пренебрегает тепловым беспорядком по сравнению с беспорядком, имеющим биографическое происхождение.

«Слабая» и «прочная» связь при химической адсорбции

Возвратимся теперь к картине идеальной поверхности. Как мы видели [1], возможны два типа связи одновалентного электроположительного атома А с поверхностью адсорбента.

1. Одноэлектронная (сравнительно слабая) связь, обуславливаемая затягиванием валентного электрона атома А с атома на решетку. По отношению к свободному электрону решетки, странствующему по поверхностной зоне проводимости, атом А, адсорбированный таким путем, представляет собой «ловушку», т. е. играет роль акцепторной примеси, и может быть изображен в энергетическом спектре кристалла локальным уровнем-акцептором (фиг. 2, *а*).

2. Если адсорбированный атом А, связанный с поверхностью такой одноэлектронной связью, захватывает свободный электрон решетки, то одноэлектронная связь переходит, как было показано, в более прочную двухэлектронную связь.

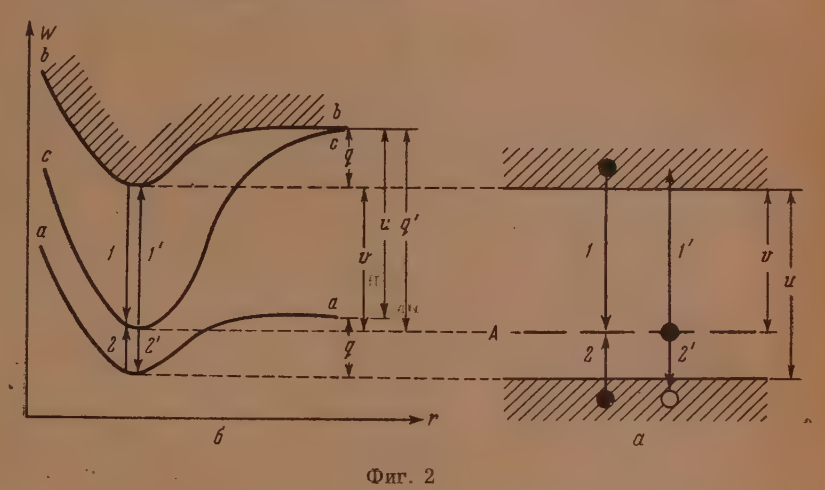
«Упрочнение» связи можно рассматривать как насыщение валентности атома А, осуществляемое за счет привлечения свободного электрона решетки. Такое «упрочнение» связи изображается на фиг. 2, *а* появлянием электрона на локальном уровне А. Таким образом, электронные процессы на поверхности кристалла могут описываться на языке энергетической схемы примесного полупроводника, изображенной на фиг. 2, *а*.

В предыдущей статье мы пренебрегали «слабой» (одноэлектронной) связью по сравнению с «прочной» (двухэлектронной). Сейчас рассмотрим более общий случай. Будем считать, что химически адсорбированный атом может находиться как в состоянии «слабой», так и в состоянии «прочной» связи с поверхностью [5].

Между этими состояниями возможны переходы. Эти переходы регулируются электронным и дырочным газом на поверхности кристалла. Обратимся к фиг. 2, *б*. Кривые на этом рисунке схематически изображают энергию W системы, как функцию расстояния r атома А от поверхности. Различные кривые соответствуют различным электронным состояниям системы. Кривая *аа* представляет собой кривую адсорбции на невозбужденном кристалле, т. е. на таком кристалле, который не содержит свободных электронов и дырок. Кривая *bb* представляет собой кривую *аа*, сдвинутую вверх параллельно самой себе. Она соответствует адсорбции на возбужден-

ном кристалле, содержащем свободный электрон (в поверхностной зоне проводимости) и, соответственно, свободную дырку (в поверхностной нормальной зоне).

Кривые *aa* или *bb* соответствуют «слабой» (одноэлектронной)» адсорбции. Кривая *cc* соответствует адсорбции с «прочной» двухэлектронной связью. Переход системы с кривой *bb* или с кривой *aa* на кривую *cc* означает «упрочнение» связи атома А с поверхностью. Эти переходы изображены на фиг. 2, *б* и, соответственно, на фиг. 2, *а* стрелками *1* и *2*. Обратные переходы (*1'* и *2'*) означают «ослабление» связи.



Фиг. 2

Таким образом, «упрочнение» связи сопровождается исчезновением свободного электрона из зоны проводимости (переход *1*) или возникновением свободной дырки в нормальной зоне (переход *2*). «Ослабление» связи, наоборот, характеризуется появлением электрона в зоне проводимости (переход *1'*) или заполнением дырки в нормальной зоне (переход *2'*). «Упрочнение» и «ослабление» связи — есть результат электронного обмена с поверхностью.

В случае равновесия определенная часть адсорбированных атомов находится в состоянии «прочной» адсорбции; остальные пребывают в состоянии «слабой» связи с поверхностью. Пусть N — общее число адсорбированных атомов, а N' — число атомов в состоянии «прочной» адсорбции. Величину

$$\eta = \frac{N'}{N} \tag{1}$$

будем называть «степенью связанности». Эта величина показывает, какая доля из общего числа адсорбированных атомов адсорбирована «прочно», или, иначе говоря, какова вероятность того, что данный адсорбированный атом находится в состоянии «прочной» связи с поверхностью. В то же время величина η характеризует относительную среднюю продолжительность жизни атома в состоянии «прочной» адсорбции.

Величина η определяется концентрацией электронного газа на поверхности кристалла; обозначим через n эту концентрацию, а через v — «энергию сродства» адсорбированного атома А к свободному электрону решетки (фиг. 2, *а*). Зависимость η от n дается формулой:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{c}{n} e^{-\frac{v}{kT}}} . \tag{2}$$

Таким образом, чем больше (при заданной температуре) концентрация электронного газа, тем бо́льшая доля адсорбированных атомов находится в состоянии «прочной» адсорбции (речь идет сейчас об электроположительных одновалентных атомах A).

С другой стороны, концентрация электронного газа при прочих равных условиях зависит от заполнения поверхности адсорбированными атомами. Таким образом, η оказывается функцией заполнения. При не слишком малых заполнениях имеем:

$$\eta = \sqrt{\frac{c'}{N}} e^{-\frac{u-v}{kT}}. \qquad (3)$$

Мы видим, что «степень связанности» каждого данного атома уменьшается по мере того, как на поверхность сажаются новые атомы. Каждый адсорбированный атом как бы «чувствует» присутствие на поверхности всех остальных атомов, хотя непосредственное взаимодействие между адсорбированными атомами отсутствует (игнорировалось нами при расчете). Мы имеем здесь дело с особого рода взаимодействием, обусловленным электронным обменом с поверхностью. Это — взаимодействие, передающееся через электронный газ.

Наличие двух типов связи адсорбированного атома с поверхностью и способность атома, находящегося в адсорбированном состоянии, переходить от одного типа связи к другому, имеет свое отражение на закономерностях адсорбции. В области малых заполнений, где, с точки зрения теории Лэнгмюра, должен иметь место закон Генри, мы получаем изотерму Френдлиха (с показателем $^1/_2$); кинетика адсорбции также оказывается нелэнгмюровской. В частности, заполнение поверхности «прочно» адсорбированными атомами следует закону Бенхэма:

$$N' = Ae^{-\frac{u-v}{2kT}} \sqrt{pt}, \qquad (4)$$

причем зависимость от температуры, как видим, оказывается типичной для так называемой активированной адсорбции с энергией активации:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(u - v).$$

Таким образом, наша однородная поверхность ведет себя в известном смысле как неоднородная. Мы встречаемся здесь с особого рода неоднородностью. Действительно, наша поверхность содержит на себе адсорбционные центры только одного определенного сорта (такими центрами служат ионы M^+ поверхностного слоя). Однако каждый адсорбционный центр может быть связан с одним и тем же адсорбированным атомом связями двух различных типов. Причем за время жизни атома в адсорбированном состоянии характер его связи с данным адсорбционным центром может изменяться.

Отклонения адсорбционных закономерностей от лэнгмюровских могут трактоваться как проявления этой особого рода неоднородности. С другой стороны, эти отклонения могут трактоваться как результат особого рода взаимодействия между адсорбированными атомами, о котором мы уже говорили. Это — взаимодействие, осуществляющееся посредством электронного газа на поверхности кристалла. Таким образом, понятие «взаимодействие» и понятие «неоднородная поверхность» в известном смысле сливаются. Иначе говоря, при учете реакций электронного обмена стирается четкое различие между этими понятиями. Эта особого рода неоднородность и это особого рода взаимодействие представляют собой две стороны одного и того же, а именно — процессов электронного обмена.

Если игнорировать эти процессы, т. е. положить $\overline{\eta} = 0$, то наши формулы автоматически превращаются в соответствующие формулы Лэнгмюра. Поверхность делается чисто лэнгмюровской. Однако эти процессы не могут быть игнорированы, ибо реакции электронного обмена обладают теплотами такого же порядка величины, что и теплоты адсорбции (энергии u, v, q на фиг. 2 составляют по порядку величины десятые доли электрон-вольта).

Реакционная способность химически адсорбированных атомов

Наличие у адсорбированного атома двух типов связи с поверхностью существенно для катализа. Действительно, данный атом в состоянии «прочной» и в состоянии «слабой» связи обладает различной реакционной способностью. В первом случае его валентность насыщена; во втором случае адсорбированный атом сохраняет свою валентность ненасыщенной. Предположим (это — самое простое предположение), что атом является реакционноспособным лишь до тех пор, пока его валентность ненасыщена. Таким образом, атомы, находящиеся в состоянии «прочной» связи с поверхностью, в реакции не участвуют.

Реакционная способность адсорбированного атома может быть охарактеризована величиной

$$1-\eta=\frac{N-N'}{N}. \tag{5}$$

Эта величина представляет собой вероятность того, что адсорбированный атом будет находиться в реакционноспособном состоянии. В то же время эта величина показывает, какая доля из общего числа адсорбированных атомов может участвовать в реакции, т. е. находится в состоянии «слабой» связи с поверхностью. Мы видим [на основании формулы (2)], что реакционная способность атома тем меньше, чем больше (при прочих равных условиях) концентрация электронного газа на поверхности кристалла.

До сих пор мы говорили об одновалентном электроположительном атоме. Это относится также к любому радикалу, обладающему одной положительной валентностью. Все сказанное может быть перенесено также на случай одновалентного электроотрицательного атома или радикала с одной отрицательной валентностью. В этом случае, однако, слово «электрон» должно быть всюду заменено словом «дырка». Таким образом, реакционная способность адсорбированного электроотрицательного атома при прочих равных условиях тем меньше, чем больше концентрация не электронного, а дырочного газа на поверхности кристалла.

Заметим, что в случае теплового раковесия произведение концентрации электронного и дырочного газов есть всегда величина постоянная для данного кристалла (при данной температуре). Следовательно, факторы, приводящие к обогащению электронного газа, тем самым приводят к обеднению дырочного газа, и наоборот. Таким фактором является примесь (акцепторная или донорная), вводимая в кристаллы.

Факторы, усиливающие реакционную способность электроположительных атомов (радикалов), вместе с тем понижают реакционную способность электроотрицательных атомов (радикалов).

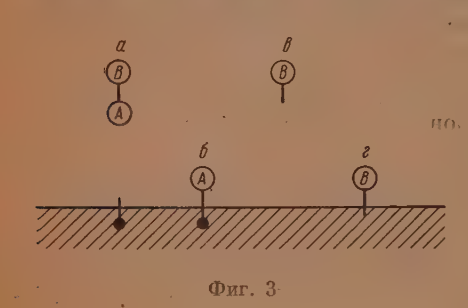
Как мы уже отмечали, свободный электрон на поверхности кристалла может трактоваться как ненасыщенная положительная валентность. Аналогичным образом свободная дырка может трактоваться как отрицательная валентность. Таким образом, в обычных условиях кристалл содержит на своей поверхности некоторое число свободных положительных и отрицательных валентностей. Концентрации этих валентностей соответственно равны поверхностным концентрациям электронного и дырочного газов.

Число таких валентностей изменяется с изменением условий (например возрастает с увеличением температуры) и может быть искусственно

увеличено или уменьшено в результате внешних воздействий на кристалл. Это характерно для поверхности ионного кристалла. Другой характерной чертой является то, что каждая свободная валентность не локализована на поверхности, а свободно блуждает по поверхности.

Если поверхность содержит на себе дефекты («тепловой» или «биографический» беспорядок), то блуждающие валентности, как мы видели, могут застревать (локализоваться) на этих дефектах. И, наоборот, валентности, локализованные на дефектах, могут срываться с дефектов, т. е. делокализовываться. Когда блуждающая свободная валентность встречается с ненасыщенной валентностью адсорбированного атома (или радикала), происходит взаимное насыщение валентностей, что сопровождается локализацией блуждавшей валентности и означает переход адсорбированного атома (радикала) в состояние «прочной» связи с поверхностью, т. е. к потере им реакционной способности.

До сих пор у нас все время речь шла об атомах или радикалах, которые в свободном состоянии обладают не насыщенными валентностями. Такие атомы или радикалы могут появляться на поверхности при адсорбции насыщенной молекулы, т. е. молекулы, не обладавшей свободными валентностями, если адсорбция такой молекулы сопровождается ее диссоциацией, как это часто бывает.



Фиг. 3

Рассмотрим молекулу АВ, построенную из двух атомов или из двух групп атомов А и В, соединенных между собой простой (одиночной) связью (фиг. 3, *а*). При адсорбции такой молекулы связь, соединяющая в молекуле эти две группы атомов, может быть разорвана свободным электроном (или, в других случаях, свободной дыркой) кристаллической решетки. Иначе говоря, встреча со свободным электроном (или со свободной дыркой) может привести к диссоциации молекулы. При этом один из продуктов диссоциации (например радикал А) оказывается адсорбированным и связанным с поверхностью «прочной» связью, в которой участвует свободный электрон или дырка, вызвавшие диссоциацию и захваченные радикалом А (фиг. 3, *б*). Другой же продукт диссоциации (например радикал В), сохраняя свою валентность ненасыщенной, уходит в газовую фазу (фиг. 3, *в*) или адсорбируется на поверхности, связываясь с нею «слабой» связью (фиг. 3, *г*). В итоге на поверхности оказываются адсорбированными радикалы А и В, находящиеся в состоянии «прочной» и «слабой» связи и способные переходить из одного состояния в другое, что описывается как локализация и делокализация электрона, или дырки, т. е. положительной или отрицательной валентности, принадлежащей поверхности кристалла.

Таким образом, реакции, протекающие на поверхности кристалла, могут регулироваться электронным и дырочным газом. Одни стадии реакции могут ускоряться, а другие — замедляться по мере увеличения концентрации электронного газа или по мере уменьшения концентрации дырочного газа. Отсюда вытекает возможный механизм действия примесей на активность катализатора [6, 7, 8]. Действительно, введение примеси изменяет концентрацию электронного и дырочного газов. Тем самым под влиянием примеси должна изменяться реакционная способность адсорбированных атомов (радикалов). Заметим, что сами адсорбированные атомы и молекулы, участвующие в реакции или являющиеся продуктами реакции, играют роль примесей на поверхности кристалла (т. е., как мы видели, влияют на концентрацию электронного и дырочного газов). Таким

образом, реакция, протекающая на поверхности, может сама себя замедлять (самоотравление) или сама себя ускорять (самопромотирование). Заметим также, что этот электронный механизм действия примеси не требует непосредственного контакта между реагирующими атомами, с одной стороны, и атомами примеси, с другой стороны. Влияние примеси передается на расстоянии. Мы здесь вновь встречаемся с особого рода взаимодействием, осуществляющимся посредством электронного или дырочного газа.

ВЫВОДЫ

1. Теоретические расчеты, результаты которых здесь были качественно кратко изложены, имеют своею целью раскрытие элементарного (микроскопического) механизма явления. Имея дело с микроскопическими механизмами, эти расчеты тем самым являются квантово-механическими расчетами по самому существу своему. Этим обуславливаются все наиболее характерные черты развиваемой теории. Такой характерной чертой является то, что теория принуждена оперировать с упрощенными и схематизированными моделями; с моделями, поддающимися квантово-механическому расчету. Основные принципиальные черты механизма проявляются при этом в наиболее отчетливом и наименее завуалированном виде.

2. Другой характерной чертой является то, что, пытаясь объяснить эспериментально наблюдаемые закономерности, раскрывая возможное происхождение этих закономерностей, теория приводит нас к совершенно новым идеям и представлениям, которые не фигурировали ранее в теориях адсорбции. Это опять-таки является результатом квантово-механического подхода к задаче.

3. Наконец, для теории химической адсорбции, развиваемой в том аспекте, как это было сделано здесь, характерно, что она базируется на современной теории твердого тела, используя представления и аппарат современной теории твердого тела. Вступление теории твердого тела в область адсорбции и катализа, т. е. на территорию, принадлежащую физической химии, является необходимым и неизбежным при построении микроскопической теории химической адсорбции. Теория химической адсорбции еще не является, конечно, теорией катализа. Она представляет собой, однако, первый шаг на пути построения теории катализа, ее идеи и представления образуют тот фундамент, на котором может строиться теория катализа.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
20.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 788 (1953).
2. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ 23, 917 (1949).
3. Ф. Ф. Волькенштейн, Проблемы кинетики и катализа 7, 360 (1949).
4. В. Л. Бонч-Бруевич, ЖФХ 27, 960 (1953).
5. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ 26, 1462 (1952).
6. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ 22, 311 (1948).
7. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ 24, 1068 (1950).
8. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ 25, 1214 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

И. И. КОРНИЛОВ

РАСТВОРИМОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ХРОМЕ

Металлический хром — один из элементов VI группы периодической системы элементов Менделеева; его ближайшими аналогами являются молибден и вольфрам. Хром и его аналоги благодаря высоким температурам плавления, прочности, химической стойкости приобретают большой интерес для создания на их основе новых практически важных сплавов. Хромовые, молибденовые и вольфрамовые сплавы, так же как и широко ныне применяемые сплавы на железной, никелевой и других основах, могут найти широкое применение в ряде отраслей нашей техники.

Хром, как и многие металлы, при взаимодействии с другими металлами или в некоторых случаях с металлоидами, способен образовывать твердые растворы и металлические соединения. Установление характера химического взаимодействия металлов друг с другом определяется экспериментальным изучением и построением диаграмм состояния металлических систем. Обзор работ (до 1953 г.) по диаграммам состояния систем на основе хрома приведен в одной из наших работ [1].

Кристаллохимические закономерности позволяют в настоящее время рассматривать вопросы растворимости элементов в металлах с общей точки зрения. Положениями, определяющими способность образования твердых растворов металлов, яляются следующие [2]: 1) близость химических свойств элементов, вытекающая из их положения в периодической системе элементов; 2) небольшое различие межатомных расстояний — в пределах 8—10% для непрерывных твердых растворов и 14—16% для ограниченных твердых растворов; 3) для образования непрерывных твердых растворов — изоморфность кристаллической решетки металлов.

Пользуясь этими положениями, можно предсказать возможность или невозможность образования твердых растворов среди металлов, в том числе и хрома. На примерах изучения растворимости элементов в железе [3] и никеле [4, 5] нами была показана подобная функциональная зависимость образования железных и никелевых твердых растворов от приведенных выше факторов. Такого же рода закономерности образования твердых растворов были ранее рассмотрены на примере алюминия [6], меди [7], магния [8] и других металлов.

Рассмотрим растворимость в хроме элементов по периодам и группам периодической системы Менделеева. В табл. 1 приведены сведения по различию атомных диаметров хрома и элементов периодической системы и показаны в случае наличия опытных данных величины их растворимости в хроме в атомных процентах при температурах конца кристаллизации.

Данные по расположению элементов в периодической системе, определяющие сходство или различие химических свойств атомов, кристаллического их строения, позволяют придти к определенным выводам о растворимости элементов в хроме. Элементы I и II периодов: H, Li, Be, B, C, N и O, за исключением бериллия, характеризуются относительно большим различием их атомных диаметров по сравнению с хромом (табл. 1). В соответствии с этим водород с малым атомным диаметром, если и способен давать с хромом ничтожной концентрации твердые растворы, то только типа вне-

Таблица 1

Растворимость элементов периодической системы в хроме

Период	Элементы	Атомный диаметр в Å	Атомный диаметр: различие по отношению к Cr в %	Растворимость при температуре конца кристаллизации в вес. %	Растворимость при температуре конца кристаллизации в атомн. %	Предполагаемая растворимость
1	2		4	5	6	7
I	H	1,2	53,2	Неизвестно		Не растворим
II	Li	3,13	21,8	»		»
	Be	2,25	12,4	—	9,3	—
	B	1,94	24,5	Неизвестно		Весьма огр. растворим
	C	1,54	40,0	»		B > C
	N	1,42	44,7	»		C > N
	O	1,32	48,6	»		N > O
III	Na	3,83	49,0	»		Не растворим
	Mg	3,20	24,5	»		»
	Al	2,80	8,9	29,0	44,11	—
	Si	2,34	8,9	10,0	17,07	—
	P	2,20	14,4	Неизвестно		Огр. растворим
	S′	2,0	22,2	»		Весьма огр. растворим
IV	K	4,76	85,2	»		Не растворим
	Ca	3,93	53,0	»		»
	Sc	3,32	29,2	»		»
	Ti	2,93	14,0	»		—
	V	2,69	4,7	»		—
	Cr	2,57	—			—
	Mn	2,60	1,2	60	58,68	—
	Fe	2,54	1,2	Непрерывная		—
	Co	2,50	2,7	41,0	38,01	—
	Ni	2,49	3,1	35	32,80	—
	Cu	2,55	0,8	Не растворим		—
	Zn	2,748	6,9	Неизвестно		Не растворим
	Ga	2,74	6,6	»		»
	Cl	2,78	8,2	»		»
V	As	2,80	8,9	»		»
	Rb	5,4	110,0	»		»
	Sr	4,29	67,0	»		»
	V	3,62	40,8	»		»
	Zr	3,19	24,2	»		Весьма огр. растворим
	Nb	2,94	14,4	Ограниченная		—
	Mo	2,80	8,9	Непрерывная		—
	Te	—	—	—		—
	Ru	2,66	3,5	Неизвестно		Огр. растворим
	Rh	2,667	4,4	»		»
	Pd	2,745	6,8	10	5,14	—
	Ag	2,883	12,2	Не смешивается		—
	Cd	3,042	18,4	»		—
	Zn	3,138	22,0	Неизвестно		Не растворим
	Sn	3,168	23,2	Не смешивается		»
	Sb	3,228	25,6	12	5,5	—
VI	Cs	5,40	110	Неизвестно		Не растворим
	Ba	4,48	74,4	»		»
	La	3,64	41,7	»		»
	Hf	3,17	23,4	»		Весьма огр. растворим
	Ta	2,94	14,4	Ограниченная		—
	W	2,82	9,7	Непрерывная		—
	Re	2,75	7,0	Неизвестно		Огр. растворим
	Os	2,70	5,1	»		»
	Ir	2,709	5,4	»		»
	Pt	2,769	7,8	—	25	»

Таблица 1 (продолжение)

Период	Элементы	Атомный диаметр		Растворимость при температуре конца кристаллизации		Предполагаемая растворимость
		в Å	различие по отношению к Cr в %	в вес.	в атомн. %	
1	2	3	4	5	6	7
VII	Au	2,877	11,9	10	3,3	—
	Hg	3,10	20,4	Не смешиваются		—
	Tl	3,427	33,4	Неизвестно		Не растворим
	Pb	3,494	36,0	Не смешиваются		—
	Bi	3,64	41,7	»		—
	Ra	—	—	—		—
	Th	3,60	40,0	Неизвестно		Не растворим
	U	2,81	9,3	»		Огр. растворим

дрения. Поглощенный водород в условиях электролитического метода получения хрома при последующем высокотемпературном нагревании в высоком вакууме почти полностью удаляется. На этом основан один из способов рафинировки электролитического хрома [10].

Это говорит о слабой связи между атомами водорода и хрома в твердом состоянии и об отсутствии устойчивых твердых растворов водорода в хроме. Литий, имея большой размер атомного диаметра, большое различие по отношению к хрому (21, 8%) и занимая значительно удаленное от хрома место в периодической системе, не только не образует с ним твердых растворов, но вообще не взаимодействует с хромом ни в жидком (расплавленном), ни в твердом состоянии. Он не образует с ним ни твердых растворов, ни соединений. Отсутствие химического взаимодействия с хромом характерно для всех аналогов лития, щелочных металлов I группы (Na, K, Rb и Cs). Они, так же как и литий, не смешиваются с хромом и в жидком состоянии и не дают твердых растворов.

Бериллий имеет более благоприятные условия для образования твердых растворов с хромом. Различие атомных диаметров бериллия и хрома составляет всего 12,4%; это благоприятствует возможности растворения бериллия в хроме. Бериллий, по последним литературным данным [9], сплавляется с хромом и образует с ним большой концентрации твердые растворы.

Остальные элементы II периода: B, C, H и O показывают все большее возрастание различия их атомных диаметров по сравнению с хромом. Как видно из табл. 1, атомные диаметры уменьшаются от бора к кислороду. В соответствии с этим растворимость этих элементов в хроме, если и имеет место, то она в этом ряду элементов будет последовательно уменьшаться. Хоть и в этом случае нет литературных данных, все же можно предположить, что существует ряд растворимости этих элементов в хроме в следующем виде: $B > C > N > O$.

Резким уменьшением способности к образованию твердых растворов хрома с углеродом, азотом и кислородом объясняется весьма отрицательное влияние этих элементов на свойства хрома. Образующиеся при ничтожном их содержании в хроме в сотых или тысячных процента карбиды, нитриды и окислы хрома резко снижают механические свойства и повышают твердость и хрупкость хрома [10]. Отрицательное влияние водорода, углерода, азота и кислорода на свойства хрома убедительно показано в работах [10, 11]. Таким образом, из элементов I и II периодов по соотношению атомных диаметров можно предполагать, что только бериллий и бор способны давать твердые растворы с хромом, причем бериллий способен

растворяться в хроме до 9%, а бор, возможно, в пределах десятых или сотых долей процента.

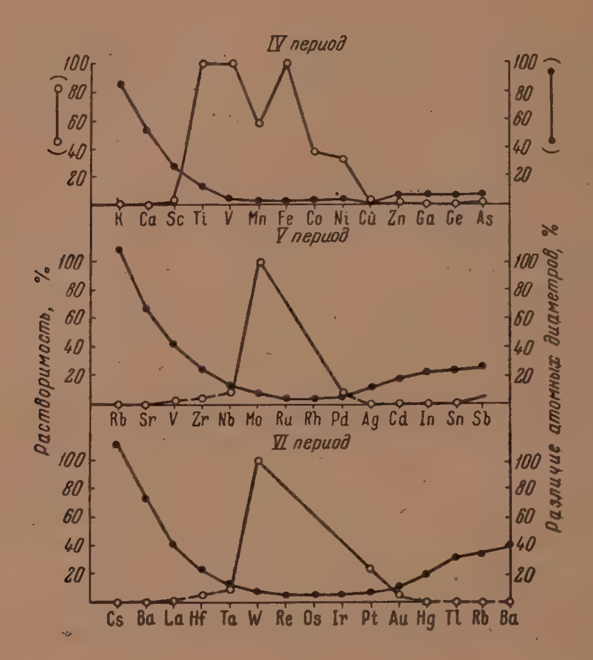
Элементы III периода: Na, Mg, Al, Si, P и S показывают, что, в зависимости от их положения в системе элементов Менделеева и различия их свойств с хромом, они ведут себя различно. Натрий и магний, наиболее удаленные от хрома элементы и имеющие различие атомных диаметров в 49,0 и 24,5% соответственно, не взаимодействуют с хромом, они не образуют с ним ни жидких, ни твердых растворов. Такого же рода будет отношение к хрому и других элементов—аналогов магния. Кальций, стронций и барий — остальные элементы щелочно-земельной группы, также не будут взаимодействовать с хромом. Бо́льшее сродство металлов этой группы к кислороду и галоидам, чем хрома, и полная нерастворимость их в хроме в расплавленном или твердом состоянии делает возможным применение некоторых щелочно-земельных металлов (например магния и кальция) для реакции замещения и получения чистого металлического хрома. На этом основан метод получения чистейшего хрома восстановлением хлорного хрома металлическим кальцием или магнием [11].

Из следующих элементов этого периода алюминий и кремний имеют более близкие к хрому атомные диаметры. Различие для алюминия и кремния составляет соответственно 8,9 и 8,9%. В согласии с этим находится и значительная растворимость обоих элементов в хроме (табл. 1). Образование непрерывных твердых растворов между хромом и кремнием при благоприятных отношениях атомных диаметров исключается из-за различного атомного и кристаллического строения хрома и металлоида кремния. Алюминий и кремний, образующие с хромом ограниченные твердые растворы, играют положительную роль в улучшении свойств металлического хрома и находят себе применение в хромовых сплавах как легирующие элементы [12]. Последующие два элемента — фосфор и сера, показывая значительное различие атомных диаметров по отношению к хрому (14,4 и 20%), не должны давать значительных концентраций твердых растворов с последним. Хотя и нет литературных данных по растворимости фосфора и серы в хроме в твердом состоянии, но можно утверждать, что растворимость фосфора, если и будет установлена, то она должна составлять не более десятых процента, а серы, повидимому, еще меньше. Фосфор и сера, как мало растворимые в хроме элементы, являются отрицательно влияющими на свойства металлического хрома. Это отрицательное влияние серы и фосфора на свойства хрома аналогично подобному же влиянию их на свойства железа и никеля.

Различие атомных диаметров элементов IV, V и VI длинных периодов по отношению к хрому и растворимость их в хроме показана в виде кривых на фигуре. Эти кривые во взаимном сопоставлении позволяют придти к интересным выводам о зависимости растворимости элементов в хроме от их положения в рассматриваемых периодах. Растворимость элементов четных и нечетных рядов этих периодов рассмотрим отдельно. Как было сказано выше, все щелочные и щелочно-земельные металлы этих периодов не взаимодействуют с хромом и не образуют с ним ни жидких, ни твердых растворов.

По соотношению атомных диаметров можно предполагать, что хром не будет также давать твердых растворов со скандием, иттрием и лантаном. Но переход к металлам IV, V, VI, VII и VIII групп четных рядов этих периодов значительно приближает их атомные диаметры к атомному диаметру хрома и это предрасполагает к образованию хромовых твердых растворов с этими металлами. Например, элементы IV периода Ti, V, Mn, Fe, Co и Ni расположены в одном ряду с хромом. Они имеют небольшие различия атомных диаметров по отношению к хрому и образуют с ним твердые растворы. Титан в изоморфной с хромом высокотемпературной модификации (объемно-центрированной решеткой) образует с ним при высоких температурах непрерывные твердые растворы [13] даже при различии

атомных диаметров в 14% в условиях комнатной температуры. Это можно объяснить следующим образом. Как было показано в одной из наших работ [14], вследствие различных температурных коэффициентов линейного расширения металлов изменяется соотношение атомных диаметров металлов при высоких температурах. Что касается хрома и титана, имеющих $\alpha = 8{,}1$ и $7{,}2 \cdot 10^{-6}$ см соответственно, при высоких температурах можно предполагать, что за счет разного коэффициента расширения различие атомных их диаметров будет уменьшаться. Этим объясняется образование непрерывных твердых растворов хрома с высокотемпературной β-модификацией титана [13].



Исходя из высказанных выше правил образования непрерывных твердых растворов, можно утверждать, что хром должен образовать непрерывные твердые растворы с ванадием и железом (α-модификации), имеющими близкие характеристики атомных диаметров и изоморфную кристаллическую структуру. По отношению к ванадию точных литературных данных нет, а известно, что хром дает с Feα при высоких температурах непрерывные твердые растворы. Возможность образования (по сходству атомных диаметров) непрерывных твердых растворов хрома с марганцем, кобальтом и никелем нарушается, вследствие неизоморфной кристаллической их структуры и наличия различных модификаций марганца и кобальта. Поэтому эти три металла образуют с хромом только ограниченные твердые растворы (табл. 1 и фигура).

Элементы остальных двух четных (6 и 8) рядов этих периодов ведут себя по отношению к хрому аналогично элементам 4-го ряда. Эта аналогия легко обнаруживается при сопоставлении растворимости указанных металлов в хроме по соответствующим группам и в зависимости от относительного различия их атомных диаметров. Так, например, металлы IV группы — аналоги титана — цирконий, гафний и торий, в отличие от титана показывают возрастающее различие атомных диаметров (24,2; 23,4 и 40,0 соответственно). Это должно привести к невозможности образования твердых растворов этих металлов с хромом. Хотя литературных материалов ко-

растворимости циркония, гафния и тория в хроме нет, можно предпола-гать, что их растворимость или будет ничтожной (Zr и Hf в Cr) или будет совсем отсутствовать (Th в Cr).

По соотношению атомных диаметров можно также предполагать о суще-ствовании только ограниченных твердых растворов металлов V группы ниобия и тантала в хроме. При различии атомных диаметров V и Cr, состав-ляющих 4,7%, они, как было сказано выше, могут образовывать непрерыв-ные твердые растворы, но аналоги ванадия — ниобий и тантал, различие атомных диаметров которых по отношению к хрому составляет 14,4%, могут образовывать только ограниченные твердые растворы. Иное положение с ме-таллами — аналогами хрома — молибденом и вольфрамом. Они располо-жены в группе хрома и имеют различие атомных диаметров в 8,9 и 9,7% соответственно. На основе этих данных нами еще в 1948 г. при рассмотрении многокомпонентных твердых растворов железа с хромом, молибденом и др. [15] была предположена возможность образования непрерывных твердых растворов молибдена и вольфрама с хромом. Эти предположения были сде-ланы вопреки имевшимся тогда в литературе [16] данным об образовании хрома с молибденом и вольфрамом эвтектических смесей. В появившихся за это время экспериментальных исследованиях наши предположения полу-чили подтверждение [17]. В настоящее время однозначно решен вопрос об образовании непрерывных твердых растворов хрома с молибденом и воль-фрамом. При некотором бо́льшем различии атомных диаметров хрома и вольфрама при низких (комнатной) температурах непрерывные твердые растворы между ними устойчивы только при высоких температурах, при которых, повидимому, по соотношению коэффициентов линейного расши-рения, можно судить об уменьшении этого различия [14]. Как установлено экспериментально, при охлаждении непрерывные твердые растворы хрома с вольфрамом распадаются на два твердых раствора. О растворимости урана в хроме в литературе нет сведений. Исходя из небольшого различия их атомных диаметров (9,6%) и расположения их в одной и той же группе, можно предполагать образование ограниченных твердых растворов. Обра-зование непрерывных твердых растворов в этой системе исключается из-за неизоморфности структуры урана и разных его модификаций.

Что касается остальных элементов четных рядов длинных периодов: Ru, Rh, и Pd; Re, Os, Ir, и Pt, то, несмотря на их близкие атомные диа-метры, они, вследствие неизоморфности кристаллических структур, не способны давать непрерывные твердые растворы с хромом. Все они будут образовывать с хромом только ограниченные твердые растворы. Имеющие-ся в литературе данные по взаимодействию палладия и платины с хромом [18, 19] подтверждают возможность образования с этими металлами толь-ко ограниченных твердых растворов. По другим элементам, хотя и нет литературных данных, можно также предполагать ограниченную раство-римость в хроме: Ru и Rh; Re, Os и Ir.

Что касается растворимости элементов нечетных рядов IV, V и VI пе-риодов (или подгрупп B периодической системы), то следует сказать, что, как и в железе и в никеле [2,3], их растворимость не полностью следует выведенным правилам растворимости элементов одних и тех же подгрупп и, в частности, металлов подгруппы A. По имеющимся литературным данным можно признать, что элементы: Cu, Zn, Ga; Ag, Cd; In, Au, Hg, Tl, Pl, Bi и Po по своему положению в периодической системе, как наиболее уда-ленные от хрома за исключением золота, не способны давать твердых растворов с хромом. Многие из них не смешиваются с хромом даже в жид-ком состоянии (Pb и Bi и др.) и образуют с ним два слоя. Система хром — золото дает взаимно ограниченные твердые растворы, образуя диаграмму состояния перитектического типа.

Элементы, расположенные ближе к хрому: Ge, As, Sn, Sb, способны взаимодействовать с ним и образовывать ограниченные твердые растворы и соединения с металлическим характером связи. Имеются литературные

указания [16] на ограниченную растворимость в хроме Sn и Sb. Можно предполагать существование ограниченных твердых растворов в хроме Ge и As, как аналогов Sn и Sb, имеющих еще меньшее различие атомных диаметров с хромом.

Таким образом, после рассмотрения растворимости подавляющего большинства химических элементов в хроме можно дать классификацию хромовых твердых растворов в двойных системах. В табл. 2 приведены данные по двойным металлическим системам на основе хрома с разделением их на классы: непрерывных твердых растворов, ограниченных твердых растворов и систем, в которых образуются два несмешивающихся слоя.

Таблица 2

Двойные системы хрома

№ по пор.	Системы	№ по пор.	Системы	№ по пор.	Системы
	Непрерывные твердые растворы	4	Cr — Si	17	Cr — Ir
					Cr — Pt
1	Cr — Ti (β)	5	Cr — Mn	18	Cr — Au
2	Cr — V	6	Cr — Co	19	Cr — U и др.
3	Cr — Fe (α)	7	Cr — Ni	20	Два несмешивающихся слоя: системы с металлами щелочной, щелочноземельной групп [за исключением бериллия и некоторых элементов подгрупп B (Pb, Bi)]
4	Cr — Mo	8	Cr — Zr		
5	Cr — W	9	Cr — Nb		
	Ограниченные твердые растворы	10	Cr — Ru		
1	Cr — Be	11	Cr — Rh		
2	Cr — B	12	Cr — Pd		
3	Cr — Al	13	Cr — Hf		
		14	Cr — Ta		
		15	Cr — Re		
		16	Cr — Os		

Как видно из табл. 2, двойных систем на основе хрома, отвечающих непрерывным твердым растворам, всего 5, из которых экспериментально изучены 4; более 20 систем относятся к ограниченным твердым растворам, большинство которых не изучено.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрение растворимости элементов в хроме показывает аналогичную последовательность, характерную для растворимости элементов в других металлах: железе, никеле, меди и др.

2. Образование твердых растворов элементов с хромом или отсутствие таковых определяется относительным сходством или различием химических свойств элементов, вытекающим из периодического закона Менделеева.

3. Исходя из этих положений, можно теоретически предсказать возможность или невозможность образования твердых растворов хрома с элементами периодической системы.

4. Вытекающие из кристаллохимических правил образования металлических твердых растворов выводы позволяют или подтвердить их по имеющимся в литературе сведениям о растворимости того или иного элемента в хроме, или же предсказать возможность или невозможность образования твердых растворов хрома экспериментально до сих пор не изученных систем.

5. Можно утверждать, что хром образует непрерывные твердые растворы с титаном с высокотемпературной β-модификацией, ванадием, мо-

либденом и вольфрамом, но ограниченные твердые растворы с бериллием, бором, цирконием, гафнием, ураном, рением и со всеми металлами VIII группы (группы железа и платины), за исключением Feα со структурой, изоморфной с хромом; с последним хром образует непрерывные твердые растворы.

6. Металлы, наиболее удаленные от хрома — щелочные и щелочно-земельные металлы I и II групп (за исключением бериллия) и имеющие наибольшее различие атомных диаметров по отношению к хрому, — не способны образовывать с хромом растворы ни в жидком, ни в твердом состоянии

7. Рассмотрение вопроса растворимости элементов периодической системы в хроме в двойных системах позволяет распространить эти выводы на предсказание возможности или невозможности образования более сложных хромовых твердых растворов в тройных, четверных и более сложных системах.

8. Данные по растворимости элементов в хроме и области двойных, тройных и более сложных хромовых твердых растворов позволяют определить возможности получения простого или сложного состава металлических сплавов на основе хрома, отвечающих областям непрерывных или ограниченных хромовых твердых растворов.

9. Установленная последовательность в растворимости элементов в хроме позволяет рассмотреть вопрос образования твердых растворов на основе аналогов хрома — молибдена и вольфрама. Некоторые закономерности, показанные на примере хрома, должны найти оправдание и на примерах растворимости элементов периодической системы в молибдене и вольфраме.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
21.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Корнилов и В. С. Михеев, Усп. хим., № 1, стр. 87 (1953).
2. И. И. Корнилов, Доклады на совещании по теории металлических сплавов, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 77.
3. И. И. Корнилов, Железные сплавы, вып. 2; Твердые растворы железа, Изд. АН СССР, М., 1951.
4. И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 475 (1950).
5. И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 582 (1950).
6. В. Г. Кузнецов, Изв. Сектора физико-хим. анализа, ИОНХ АН СССР, 16, вып. 4, 68 (1948).
7. Ю. М. Розери, Структура металлов и сплавов, 1938.
8. L. A. Carapella, Metal Progress 48, No. 2, 297 (1945).
9. A. R. Edwards a. S. M. Johnstone, Commonwealth. Aust. Dep. Supply Dev. Research. Lab. Rep., 1950.
10. С. В. Сергеев, Физико-хим. свойства жидких металлов, Оборонгиз, 1952.
11. W. J. Kroll, W. F. Hergert a. L. A. Yerkes, J. of Electrochem. Soc. 97, 8, 258, 1950.
12. R. M. Parker a. F. B. Bens, Symp. Mat. for Gas Turb. Am. Soc. f. Test. Mat. 1946, стр. 86.
13. M. K. McGuillan, J. Inst. of Met. 18, 379 (1951).
14. И. И. Корнилов, ДАН 72, № 6, 1067 (1950).
15. И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 370 (1948).
16. И. Хансен, Структура двойных сплавов, т. 1 и 2, ОНТИ, 1941.
17. W. Trzebiatowski, H. Ploczek, Annal. Chem. 19, 2, 93, 1947.
18. В. А. Немилов, Изв. Сектора платины, ИОНХ АН СССР, 26, 14 (1951).
19. В. А. Немилов, Изв. Сектора платины, ИОНХ АН СССР, 11, 125 (1933).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. И. ЗАХАРКИН

ОТЩЕПЛЕНИЕ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА ОТ $\alpha,\alpha,\alpha,\omega$-ТЕТРАХЛОРАЛКАНОВ И α,α,α-ТРИХЛОРАЛКАНОВ

Галоидопроизводные углеводородов $Cl(CH_2CH_2)_nCCl_3$- и $H(CH_2CH_2)_nCCl_3$-типов стали легко доступны благодаря реакции теломеризации этилена с четыреххлористым углеродом и соответственно с хлороформом [1]. Реакционная способность этих соединений изучена сравнительно мало. В ряду возможных их химических превращений важное место должна занять реакция дегидрохлорирования, как путь перехода к непредельным полигалоидопроизводным. При дегидрохлорировании 1, 1, 1,3-тетрахлопропана спиртовой щелочью получено два вещества — 1,1,1,-трихлорпропилен и 1,1,3-трихлопропилен-1, которые легко разделялись перегонкой [2].

Дегидрохлорирование высших тетрахлоралканов, содержащих трихлорметильную группу, описано только в патентах [3]. При этом указывается, что каталитическое отщепление хлористого водорода и отщепление щелочными агентами происходит только за счет хлора трихлорметильной группы и дает трихлоралкены строения $CCl_2 = CH — (CH_2CH_2)_nCH_2Cl$. При осуществлении дегидрохлорирования спиртовой щелочью мы нашли, что реакция течет неоднозначно; получающаяся при этом смесь близко кипящих продуктов трудно разделяется. Следует заметить, что описанные в патентах константы дегидрохлорированных соединений, например 1,1,5-трихлорпентена-1, оказались неточными, что видно из большого расхождения между величинами найденной и вычисленной молекулярной рефракции. Нам казалось весьма интересным привлечь для дегидрохлорирования указанных полигалоидопроизводных каталитические методы. В литературе описано дегидрохлорирование полигалоидопроизводных под действием хлористого алюминия на примерах получения гексахлорпропилена из гептахлорпропана [4], тетрахлорэтилена из пентахлорэтана [5] и других [6]. Во всех упомянутых случаях реакция проводилась при сравнительно высокой температуре, что ограничивало область применения этого метода. Известны случаи дегидрохлорирования при нагревании с безводным хлорным железом, например DDT [7], проходящие также при сравнительно высокой температуре.

Мы нашли, что α, α, α, ω-тетрахлоралканы и α, α, α-трихлоралканы легко отщепляют хлористый водород под действием небольших количеств хлористого алюминия и особенно безводного хлорного железа. Реакция начинается при комнатной температуре и для доведения ее до конца требуется непродолжительное нагревание до 40—60°; при этом с хорошим выходом образуются дихлорвинильные производные строения $ClCH_2(CH_2CH_2)_n CH=CCl_2$ и $CH_3(CH_2CH_2)_nCH=CCl_2$. Образование побочных продуктов, а также изомеризация парафиновой цепи при этих условиях не имеют места. Реакция имеет общий характер для полигалоидопроизводных указанного строения. Этим путем нами было осуществлено дегидрохлорирование следующих соединений: 1, 1, 1, 5-тетрахлорпентана, 1, 1, 1, 7-тетрахлоргептана, 1, 1, 1, 9-тетрахлорнонана, 1, 1, 1-трихлорпропана, 1, 1, 1,-трихлорпентана, 1, 1 1-трихлоргептана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,1,5-Трихлорпентен-1

а) 210 г 1, 1, 1, 5-тетрахлорпентана и 3 г безводного хлорного железа нагревались при 45—55° в течение 2,5 час. За это время выделилось 32,6 г хлористого водорода. Реакционная смесь выливалась в воду для растворения хлорного железа. Полученный продукт затем промывался 10%-ным раствором едкого натра и сушился над хлористым кальцием. При фракционировании в вакууме на 40-см колонке получено 151 г трихлорпентана (87% от теоретического) и 24 г исходного тетрахлорпентана.

б) 42 г тетрахлорпентана и 0,5 хлористого алюминия нагревались при 35—45° в течение 40 мин. Выделилось 7 г хлористого водорода. После тщательной отмывки водой, затем 10%-ным раствором едкого натра от хлористого алюминия продукт сушился над хлористым кальцием. При фракционировке в вакууме получено 26 г трихлорпентена (77% теоретич.) и 4,2 г исходного тетрахлорпентана. Температура кипения 1, 1, 5-трихлорпентена-1 68—69° (7 мм); n_D^{20} 1, 4892; d_4^{20} 1,2724; найдено *MR* 39,37; вычислено *MR* 39,42. По литературным данным [3] n_D^{25} 1,4878; d_4^{25} 1,2893; найдено *MR* 38,76.

Найдено %: С 34, 42; 34, 45; Н 4,07; 4,10
$C_5H_7Cl_3$. Вычислено %: С 34,57; Н 4,03

При омылении трихлорпентена концентрированной серной кислотой получена с 92%-ным выходом δ-хлорвалерьяновая кислота; из нее через хлорангидрид получен амид δ-хлорвалерьяновой кислоты с т. пл. 78—79°. Температура плавления смешанной пробы с заведомым образцом амида 78—79°. Таким образом, полученный трихлорпентен имеет нормальную цепь.

1,1,7-Трихлоргептен-1

108 г тетрахлоргептана и 2 г безводного хлорного железа нагревались в течение 3 час. при 45—55°. Выделилось 15,2 г хлористого водорода. При фракционировании в вакууме получено 76,1 г трихлоргептена (83% от теоретического) и 8 г исходного тетрахлоргептана. Температура кипения 1, 1, 7-трихлоргептена-1 66—67° (1 мм) или 101—102° (8 мм); n_D^{20} 1,4850; d_4^{20} 1,1902; найдено *MR* 48,52; вычислено *MR* 48,66. По литературным данным [3] n_D^{25} 1,4850.

Найдено %: С 41,52; 41,58; Н 5,40; 5,56
$C_7H_{11}Cl_3$. Вычислено %: С 41,68; Н 5,45

1,1,9-Трихлорнонен-1

Из 50 г тетрахлорнонана и 1,5 г безводного хлорного железа при 45—55° за 3 часа получено 31,6 г трихлорнонена (73% от теоретического) и 8 г исходного соединения. Температура кипения 1,1,9-трихлорнонена-1 91—92° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4834; d_4^{20} 1,1342; найдено *MR* 57,83; вычислено *MR* 57,90.

При омылении трихлорнонена концентрированной серной кислотой получена ω-хлорпеларгоновая кислота, из которой через ее хлорангидрид был получен амид с т. пл. 76—77°. Температура плавления смешанной пробы с заведомым образцом амида 76—77°. Таким образом, трихлорнонен имеет нормальную углеродную цепь.

1,1-Дихлорпропен-1

1, 1-Дихлорпропен-1 получен с выходом в 85% от теоретического; т. кип. 77—78°; n_D^{20}1,4450; d_4^{20} 1,1687.

1,1-Дихлорпентен-1

Из 74 г трихлопентана и 1,5 г безводного хлорного железа при 40—50° в течение 3 час. получено 46,2 г дихлорпентена (81% от теоретич.) и 5,1 г исходного соединения. Температура кипения 1,1-дихлорпентена-1 127—128°; n_D^{20} 1, 4548; d_4^{20} 1,0899; найдено MR 34,59; вычислено MR 34,55.

Найдено %: C 43,17; 42,98; H 5,93; 5,86
$C_5H_8Cl_2$. Вычислено %: C 43,16; H 5,75

При омылении дихлорпентена концентрированной серной кислотой получена валерьяновая кислота, из которой через ее хлорангидрид был получен анилид с т. пл. 62,5—63°. Температура плавления смешанной пробы с заведомым образцом анилида велерьяновой кислоты 62,5—63°.

1,1-Дихлоргептен-1

1, 1-Дихлоргептен-1 получен из трихлоргептана и безводного хлорного железа с выходом в 80% от теоретического. Температура кипения 1,1-дихлоргептена-1 68—69° (14 мм); n_D^{20} 1,4589; d_4^{20} 1,0430, найдено MR 43,76; вычислено MR 43,79.

Найдено %: C 50,05; 50,04; H 7,26; 7,22
$C_7H_{12}Cl_2$. Вычислено %: C 50,29; H 7,18

При омылении дихлоргептена концентрированной серной кислотой получена энантовая кислота, из которой через ее хлорангидрид был получен анилид с т. пл. 64—65°. Температура плавления смешанной пробы 64—65°.

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод отщепления хлористого водорода от $\alpha,\alpha,\alpha,\omega$-тетрахлоралканов и α,α,α-трихлоралканов нагреванием последних с каталитическими количествами безводного хлорного железа.

2. Показано, что в условиях проведения реакции отщепления хлористого водорода под действием безводного хлорного железа и хлористого алюминия не происходит изомеризации углеродной цепи.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
24.I.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Joyce, W. F. Hanford, J. Harman, J. Am. Chem. Soc. 70, 2529 (1948); R. M. Joyce, W. F. Hanford, J. Am. Chem. Soc. 72, 2213 (1950), англ. пат. 581899; C. A. **1947**, 3477.
2. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Фирстов, ДАН **78**, 497 (1951).
3. Англ. пат. 581901; C. A. **1947**, 2428a; англ. пат. 2410541; C. A. **1947**, 981.
4. J. Boeseken, J. vandu Scheer, J. G. de Voogt, Rec. trav. chim. **34**, 78 (1915).
5. H. J. Prins, Rec. trav. chim. **54**, 249 (1935).
6. H. J. Prins, Rec. trav. chim. **65**, 455 (1946).
7. E. E. Fleck, H. L. Haller, J. Am. Chem. Soc. **66**, 2095 (1944).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

Н. К. КОЧЕТКОВ

β-АМИНОВИНИЛКЕТОНЫ

СООБЩЕНИЕ I. СИНТЕЗ АЛКИЛ-β-ДИАЛКИЛАМИНОВИНИЛКЕТОНОВ

Алкил-β-диалкиламиновинилкетоны $RCOCH=CHNR'_2$ относятся к очень нтересному, но мало изученному классу так называемых «енаминосоедиений». Они являются одними из простейших представителей этого класса на их примере в яркой форме проявляются характерные особенности хиического поведения енаминосоединений. β-Диалкиламиновинилкетоны огут быть получены при взаимодействии оксиметиленкетонов со вторичыми аминами, однако этот метод используется главным образом для полуения соединений сложной структуры [1,2]. Далее, β-диалкиламиноинилкетоны были получены присоединением аминов к кетонам, содержаим тройную связь [3,4]. Этот путь синтеза едва ли можно считать добным с препаративной точки зрения из-за малой доступности исходных еществ. В связи с тем что простейшие представители этого класса соедиений относительно мало доступны, их химическое поведение не исследоалось достаточно подробно, несмотря на тот интерес, который они, немненно, представляют.

Продолжая наши исследования химических превращений алкил-β-лорвинилкетонов, мы подробно изучили взаимодействие последних аминами с целью разработки удобного метода синтеза N-замещенных -аминовинилкетонов. В патентной литературе [5] имелось указание на то, то алкил-β-хлорвинилкетоны реагируют с аминами, образуя β-аминоинилкетоны, причем рекомендовалось проводить эту реакцию в среде рганического растворителя. Многократное повторение синтеза в различных словиях показало, что β-аминовинилкетоны при этом действительно полуаются, но выходы их не превышают 15—25%. Дальнейшая работа в этом аправлении позволила нам упростить и значительно улучшить эту реакию. Оказалось, что взаимодействие алкил-β-хлорвинилкетонов с аминами аиболее гладко проходит в водной среде; это дало нам возможность разаботать очень простой и удобный метод синтеза алкил-β-диалкиламиноинилкетонов, выходы которых достигают 60—85%. Наилучшие резульаты получаются, если реакцию проводить постепенным добавлением -хлорвинилкетона к водному раствору амина, взятого в количестве несколько более 2 молей на 1 моль β-хлорвинилкетона, причем реакция дет очень энергично и практически не сопровождается какими-либо поочными процессами:

$$RCOCH=CHCl + 2NHR_2' \rightarrow RCOCH=CHNR_2' + NHR_2 \cdot HCl.$$

ущественное значение имеет концентрация амина; наиболее удобно приенять примерно 50%-ный водный раствор. При работе с более разбаленными растворами выход заметно снижается.

Разработанный метод синтеза N-замещенных алкил-β-аминовинилкетоов позволяет достаточно быстро получать значительные количества тих веществ и делает их широко доступными для дальнейшего изучения и спользования. Нами этим способом получено несколько неизвестных

Таблица

Свойства алкил-β-диалкиламиновинилкетонов

Формула	Выход в %	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	EMR
$CH_3COCH{=}CHN(CH_3)_2$	76,5	101—102 (5)	1,5562	0,9734	37,38	33,40	3,98
$CH_3COCH{=}CHN(C_2H_5)_2$	83,5	124—125 (6)	1,5378	0,9344	47,26	43,63	4,63
$CH_3COCH{=}CHN\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH_2$	70,0	154—155 (7)	1,5730	1,0103	49,97	45,05	4,92
$n\text{-}C_3H_7COCH{=}CHN(CH_3)_2$	61,0	120—121 (5)	1,5364	0,9339	47,18	42,63	4,55
$i\text{-}C_4H_9COCH{=}CHN(CH_3)_2$	66,0	124—125 (4)	1,5270	0,9245	51,61	47,25	4,36

ранее представителей алкил-β-диалкиламиновинилкетонов, данные о которых приведены в таблице.

Все полученные соединения представляют собой маслообразные желтоватые жидкости, долгое время сохраняющиеся без изменения. Они смешиваются во всех отношениях как с водой, так и с большинством органических растворителей. Показательны физические константы полученных соединений, приведенные в таблице. Прежде всего обращают на себя внимание аномально высокие температуры кипения алкил-β-диалкиламиновинилкетонов, которые кипят на 60—70° выше своих насыщенных изологов. Так, например, метил-β-диметиламиноэтилкетон кипит при 57—58° (18 мм), т. е. примерно на 70° ниже аналогичного ему по структуре метил-β-диметиламиновинилкетона. Для всех полученных соединений характерна также очень высокая экзальтация молекулярной рефракции (4—5 единиц).

Уже на основании физических свойств (растворимость, высокая температура кипения) можно придти к выводу о значительной полярности молекулы алкил-β-диалкиламиновинилкетонов, за счет взаимодействия карбонильной группы со свободной электронной парой азота по схеме:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH{=}CH-\ddot{N}\langle^{R'}_{R'}$$

Это положение особенно хорошо подтверждается результатами, полученными при измерении дипольных моментов этих соединений, которые определены А. П. Шидловской. К аналогичному выводу о полярности алкил-β-ариламиновинилкетона пришли на основании изучения их спектров поглощения и другие исследователи [4].

Химические свойства алкил-β-диалкиламиновинилкетонов согласуются с высказанным положением. Приведенная схема сопряжения карбонильной группы с электронной парой атома азота должна иметь своим следствием понижение основных свойств и подавление активности как двойной связи, так и карбонильной группы.

Действительно, алкил-β-диалкиламиновинилкетоны почти полностью лишены основных свойств. Под действием кислот они быстро гидролизуются по азот-углеродной двойной связи. Так, уже кратковременное нагревание с уксусной кислотой вызывает распад метил-β-диметиламиновинилкетона, причем количественно образуется триацетилбензол; минеральные кислоты действуют аналогичным образом уже на холоду:

$$CH_3COCH = CHNR_2 \xrightarrow{H^{\cdot}} C_6H_3(COCH_3)_3$$

Алкил-β-диалкиламиновинилкетоны образуют пикраты, однако послед-ие относительно непрочны и частично изменяются уже при перекристал-изации. Подавление основных свойств и лабильность связи C—N являются роявлением хорошо известного принципа винилогии. Алкил-β-диалкил-иновинилкетоны — винилоги диалкиламидов кислот, и их поведение оответствует поведению амидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Метил-β-диметиламиновинилкетон

К 70 мл 40%-ного водного раствора диметиламина при энергичном еремешивании и охлаждении в смеси льда с солью постепенно добавлялось 6,0 г метил-β-хлорвинилкетона. Реакция идет очень энергично и сопро-ождается значительным выделением тепла. После получасового переме-ивания при комнатной температуре гомогенная реакционная смесь асыщалась поташом и извлекалась эфиром в жидкостном экстракторе в те-ение 12 час. Эфирная вытяжка сушилась над прокаленным поташом, фир отгонялся и остаток подвергался перегонке в вакууме, причем он олностью перегнался при 131—133° (20 мм). Выход 13,5 г, или 76,5% т теоретического. После повторной перегонки метил-β-диметиламино-инилкетон имел следующие константы: т. кип. 101—102° (5 мм); d_4^{20} 0,9734; n_D^{20} 1,5562; найдено *MR* 37,38; вычислено для $C_6H_{11}ONF$ *MR* 33,40; *MR* 3,98.

Найдено %: N 12,24; 12,40
$C_6H_{11}ON$. Вычислено %: N 12,37

Метил-β-диметиламиновинилкетон — желтоватое масло со слабым запа-ом, напоминающим запах амида, долгое время сохраняющееся без измене-ия, смешивается во всех отношениях с водой и органическими растворите-ями, дает вишнево-красную окраску с хлорным железом.

П и к р а т получен в эфире; после осторожной перекристаллизации з спирта имеет т. пл. 116—118°.

Найдено %: N 16,47; 16, 38
$C_{12}H_{15}O_8N_4$. Вычислено %: N 16,31

II. Метил-β-диэтиламиновинилкетон

Метил-β-диэтиламиновинилкетон получен аналогично предыдущему из аствора 85 г диэтиламина в 90 мл воды и 58,0 г метил-β-хлорвинилкетона. ыход 66,0 г, или 83,5% от теоретического. После повторной перегонки ме-ил-β-диэтиламиновинилкетон имел следующие константы: т. кип. 124—125° 6 мм); d_4^{20} 0,9344; n_D^{20} 1,5378; найдено *MR* 47,26; вычислено для C_8H_{15} ONF *IR* 46,63; *EMR* 4,63.

Найдено %: C 67,84: 67,91; H 10,77; 10,86; N 10,51; 10,59
$C_8H_{15}ON$. Вычислено %: C 68,04; H 10,70; N 9,91

Метил-β-диэтиламиновинилкетон — желтоватое масло со слабым запа-ом, устойчивое при хранении, смешивается с водой и органическими рас-ворителями, дает вишнево-красную окраску с хлорным железом.

П и к р а т получен в абсолютном спирте и перекристаллизован из его же; мелкие желтые иглы с т. пл. 115—116°.

Найдено %: N 15,09; 15,21
$C_{14}H_{18}O_8N_4$. Вычислено %: N 15,12

III. Метил-β-N-пиперидилвинилкетон

Вещество получено аналогично опыту I из раствора 38 г пиперидина в 40 мл воды и 21,0 г метил-β-хлорвинилкетона. Выход 22,0 г, или 70% от теоретического. После повторной перегонки метил-β-N-пиперидилвинилкетон имел следующие константы: т. кип. 154—155° (7 мм); d_4^{20} 1,0103; n_D^{20} 1,5730; найдено *MR* 49,97; вычислено для $C_9H_{15}ONF$ *MR* 45,05; *EMR* 4,92.

Найдено %: N 9,17; 8,92
$C_9H_{15}ON$. Вычислено %: N 9,16

Метил-β-N-пиперидилвинилкетон — густое масло, не закристаллизовывающееся при длительном вымораживании, смешивается с водой и органическими растворителями, дает вишнево-красную окраску с хлорным железом.

Пикрат получен в абсолютном спирте и перекристаллизован из него же; крупные желтые иглы с т. пл. 122—123°.

Найдено %: N 14,73; 14,76
$C_{15}H_{18}O_8N_4$. Вычислено %: N 14,66

IV. Пропил-β-диметиламиновинилкетон

Пропил-β-диметиламиновинилкетон получен аналогично опыту I из 50 мл 40%-ного водного раствора диметиламина и 23,0 г пропил-β-хлорвинилкетона. Выход 15,0 г, или 61% от теоретического. После повторной перегонки пропил-β-диметиламиновинилкетон имел следующие константы: т. кип. 120—121° (5 мм); d_4^{20} 0,9339; n_D^{20} 1,5364; найдено *MR* 47,18; вычислено для $C_8H_{15}ONF$ *MR* 42,63; *EMR* 4,55.

Найдено %: N 10,03; 9,98
$C_8H_{17}ON$. Вычислено %: N 9,91

Пропил-β-диметиламиновинилкетон — желтоватое масло со слабым запахом, не изменяющееся при хранении, смешивается с водой и органическими растворителями, дает вишнево-красную окраску с хлорным железом.

V. Изобутил-β-диметиламиновинилкетон

Изобутил-β-диметиламиновинилкетон получен аналогично опыту I из 50 мл 40%-ного водного раствора диметиламина и 20,5 г изобутилхлорвинилкетона. Выход 14,5 г, или 66% от теоретического. После повторной перегонки изобутил-β-диметиламиновинилкетон имел следующие константы: т. кип. 124—125° (4 мм); d_4^{20} 0,9245; n_D^{20} 1,5270; найдено *MR* 51,61; вычислено для $C_9H_{17}ONF$ *MR* 47,25; *EMR* 4,36.

Найдено %: N 9,42; 9,44
$C_9H_{17}ON$. Вычислено %: N 9,22

Изобутил-β-диметиламиновинилкетон — желтоватое масло со слабым запахом, смешивается с водой и органическими растворителями, дает вишнево-красную окраску с хлорным железом.

VI. Взаимодействие метил-β-диметиламиновинилкетона с уксусной кислотой

5,0 г метил-β-диметиламиновинилкетона нагревались до кипения в 10 мл водной уксусной кислоты в течение 20 мин. Выпавший по охлаждении осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из воды. Осадок — бесцветные иглы с т. пл. 162—163°; выход 2,8 г, или 94% от теоретического.

Смешанная проба с триацетилбензолом депрессии температура плавления не дала. Литературные данные для триацетилбензола [6]; т. пл. 162—162,5°; [7] т. пл. 163°.

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии алкил-β-хлорвинилкетонов со вторичными аминами в водной среде образуются с выходом 60—85% алкил-β-диалкиламиновинилкетоны. Эта реакция является наиболее удобным методом получения соединений этого типа.

2. На основании рассмотрения физических свойств полученных соединений сделан вывод о значительной полярности их молекулы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
и
Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
8. I. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Benary, Ber. 63, 1573 (1930).
2. R. Woodword и сотр J. Am. Chem. Soc. 74, 4223 (1952).
3. E. Andre, An. chim. [8], 29, 513 (1913).
4. K. Bowden, E. Braude, E. Jones, B. Weedon, J. Chem. Soc. 1946, 45.
5. Фр. пат. 840107; C. 1939, II, 3193.
6. L. Claisen, N. Stylos, Ber. 21, 1145 (1892).
7. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 395 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

Л. СЕКЕРЕШ и Г. ФОДОР

КОНДЕНСАЦИЯ МЕЗОГАЛОИДНЫХ 1,3-ДИОКСОСОЕДИНЕНИЙ С МОЧЕВИНОЙ

Галоидные монооксосоединения являются хорошо известными исходными веществами для синтеза азолов. С амидами тиокарбоновых кислот [1] и тиомочевиной [1,2] они дают производные тиазола, а с амидами карбоновых кислот — производные оксазола[3]. Однако интересно отметить, что при конденсации с мочевиной получаются производные имидазола [4], а не аминооксазола, как этого можно было бы ожидать.

Поведение мезогалоидных 1,3-диоксосоединений в таких конденсациях до сих пор еще не изучалось. Единственным примером, описанным в литературе, является конденсация 3-бромпентадиона-2,4 с N-ацетилсульфанилилтиомочевиной, в результате которой получается 2-ацетилсульфаниламидо-4-метил-5-ацетилтиазол, хотя в указанном патенте [5] не приводится никаких доказательств структуры этого соединения. Кроме того, было установлено, что атом брома в мезозамещенных 1,3-диоксосоединениях, вследствие особенного расположения электронов при мезо-атоме углерода, отщепляется большой частью в виде катиона, дающего бромноватистую кислоту [6, 7], в других же случаях ведет себя как атомный бром [8]. Вследствие вышеуказанных причин обычные для галоидных производных реакции обмена здесь происходят с очень малой скоростью [9]. Именно поэтому мы считали интересным более широко изучить реакции соединений упомянутого типа и выбрали в качестве примера мезобромбензоилацетальдегид, полученный Агарвал, Гупта и Дечапанде [10].

Растворимость этого соединения в щелочи свидетельствует о наличии альдоэнольной таутомерии; то же обстоятельство, что раствор Фелинга восстанавливается этим соединением, указывает на наличие свободной альдегидной группы. С гексаметилентетрамином получается, кроме аморфной массы, кристаллический бромгидрат гексаметилентетрамина, что свидетельствует об анионном отщеплении брома.

Нами была изучена реакция между указанным соединением и мочевиной. В соответствии с эмпирическим правилом [4], действительным для α-броммонооксосоединений, мы могли ожидать получения 4-бензоилимидазолона (C). Но на основании вышеуказанного особого поведения 1,3-диоксомезогалоидных соединений приходится считаться и с возможностью получения иных соединений, вследствие отщепления брома в качестве катиона [9].

Действительно, мы обнаружили, что получающееся азотистое соединение, имеющее эмпирическую формулу $C_{10}H_8O_2N_2$ (т. пл. 208—210°), не является тождественным 4-бензоил-2-имидазолону (C) (т. пл. 313°), а представляет собой его изомер. Следовательно, его строение может быть представлено одной из формул A, B, C, Д, E, F (см. стр. 997). Доказательство строения любого из указанных соединений представляет возможность судить о механизме реакции.

Полученное вещество не может быть 2-амино-4-формил-5-фенил-(или 5-формил-4-фенил)-оксазолом (D или E), так как оно не реагирует с димедоном. Таким образом, следует рассматривать только структуры A, B и F.

(A) (B) (C)

(D) (E) (F)

Продукт конденсации дает монохлоргидрат и моноацетильное производное (II b). Под действием щелочей превращается в кристаллический энолят, присоединяя один моль NaOH, следовательно, при этом происходит расщепление гетероцикла. Однако при последующем подкислении получается не исходное соединение, а другой изомерный гетероцикл (т. пл. 320°). Согласно рабочей гипотезе, выдвинутой одним из нас (Г. Фодор), этот факт можно объяснить таким образом, что кольцо первично образующегося соединения (II a), т. е. 2-амино-3-бензоилоксазола разрывается и соединение превращается в Na-энолят (IIIa), а затем под действием кислоты образуется пиримидиновое кольцо (см. VIIa или формулу F).

$(H_2N)_2CO$ — C_2H_5OH, NaOH — $C_6H_5CH_2Cl$ — $(CH_3CO)_2O$ — C_2H_5OH, KOH — H^+, H_2O — HJO_4 — C_6H_5COOH — Pd/2H₂

(IIa) (IIIa) (a) (VII) (b) (VIIc) (IIb) (IIIb) (IV) (VIII) (VI) (V)

Хотя температура плавления этого соединения близка к температуре плавления 4-бензоил-2-имидазолона (С), однако его диацетильное производное плавится при 83—84°, в то время как температура плавления диацетильного производного имидазолона равна 139°, следовательно, эти соединения не являются идентичными. Впрочем, такая высокая температура плавления характерна именно для производных оксипиримидина и имидазолона.

Чтобы обосновать эту гипотезу, мы пытались превратить предполагаемое производное пиримидина хлорированием с последующим восстановительным дегалогенированием в соответствующее бисдезоксисоединение, т. е. в 4-фенилпиримидин, который можно было бы синтезировать и другим путем [12]. Однако хлорирование не дало однородного продукта и поэтому мы пытались решить вопрос по-иному.

Было доказано, что атом кислорода в кольце первично образовавшегося гетероциклического соединения (IIa) (оксазолон) соответствует атому кислорода энольной группы соли (IIIa), образовавшейся при действии щелочи. При обработке Na-энолята хлористым бензилом он превращается не в бензильное производное исходного соединения, а в монобензиловый эфир (VII с) соединения $C_{10}H_8O_2\ N_2$ (производное пиримидина), обладающего кислотным характером. Этот эфир удалось нам получить и исходя из вышеуказанного соединения, с высокой температурой плавления (VII а) действием хлористого бензила. Из этого следует, что энолгидроксильная группа не участвует во вторичном замыкании кольца.

Поэтому в последующем мы пытались доказать структуру первичного продукта конденсации. Прежде всего мы испробовали гидрирование с целью превращения продукта конденсации в какой-нибудь известный 1-фениламинопропандиол и изучения его строения. Но при гидрировании над палладием вещество присоединило всего только 4 мол. водорода и теряло один из своих атомов кислорода, превращаясь в соединение с суммарной формулой $C_{10}H_{14}ON_2$ (вероятно VIII). Последнее соединение очень устойчиво по отношению к щелочам и кислотам и не дает возможности сделать какое-либо заключение о структуре исходного соединения. Поэтому мы подвергли более основательному изучению не основное, а моноацетилированное по азоту производное (IIb) первичного продукта конденсации. Это моноацетильное производное под действием спиртового раствора KOH, присоединяя 1 моль KOH, дает кристаллический K-энолят с одновременным расщеплением гетероцикла. Этот процесс является обратимым, так как при подкислении снова образуется (IIв). Ацилированный при азоте продукт не превращается во вторичное гетероциклическое соединение кислотного характера, а превращается в свободное основание. Этот факт свидетельствует о том, что атом азота участвует в образовании молекулы получающегося вторично гетероциклического соединения, но не участвует в образовании первичного продукта (IIa).

При действии соляной кислоты на K-энолят (III b), растворенный в 10%-ном спирте, и сильном разбавлении водой не происходит замыкания цикла в исходное соединение, а выделяется кристаллический продукт (IV). 1,2-Диоксоструктура последнего доказывается следующим: 1). с *о*-фенилендиамином получается производное хиноксалина (VI); 2) при окислении метаиодной кислотой распадается на бензойную кислоту и гидантоин (V).

Таким образом, подтверждается наше предположение о том, что строение соединения, полученного из бромформилацетофенона и мочевины, соответствует формуле (А), а не формуле (В). Изомерное соединение, получаемое из него при вторичном замыкании кольца, может быть только F, так как соединения C, D, E безусловно исключаются. Дикетопроизводное при нагревании с соляной кислотой дезацетилируется и превращается в пиримидин (VI), что доказывает и структуру последнего.

В результате этих доказательств можно сделать вывод, что при реакции

изучаемого мезобром-1,3-диоксосоединения с мочевиной атом кислорода молекулы мочевины атакует атом углерода, соединенный с атомом брома, в то время как атом азота иминогруппы взаимодействует с атомом углерода, связанным с гидроксильной группой альдоэнольной системы.

Такой механизм реакции напоминает механизм реакции между α-галоидомонооксосоединениями и тиомочевиной [2], но противоречит процессу образования имидазолонов [4], получающихся при взаимодействии α-галоидомонооксосоединений и мочевины. С другой стороны, большая скорость изученной реакции также свидетельствует о том, что галоидный атом в мезоположении, против ожидания [9], способен легко отщепляться в виде аниона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция *m*-бромформилацетофенона с гексаметилентетрамином. 1,4 г гексаметилентетрамина растворяют в 15 мл абсолютного хлоромформа и прибавляют 2,3 г бромформилацетофенона, растворенного в 35 мл аболютного хлороформа. Через несколько минут в растворе образуется белый кристаллический осадок. Осадок фильтруют, промывают хлороформом и высушивают; выход 1,5 г белых кристаллов с т. пл. 190—191°. Такую же температуру плавления приводит Делепин [13].

Найдено %: N 25,40; Br 36,00
$C_6H_{12}N_4HBr$. Вычислено %: N 25,30; Br 36,20

Маточный раствор осторожно выпаривают при температуре не выше 50°. Однако из остатка не удалось получить однородного соединения.

2-Амино-5-бензоилоксазол (IIa). 12 г *m*-бромформилацетофенона [10] (т. пл. 110°) растворяют в 250 мл ацетона и прибавляют 8 г мочевины. Реакционную смесь кипятят в течение 40 мин. на водяной бане, причем вся мочевина растворяется. Затем отгоняют ~200 мл ацетона и оставшийся раствор красного цвета при постоянном перемешивании вливают в 1 л воды. Выпадает масло, застывающее в желтоватые кристалы; выход — 8,3 г, т. пл. 180—200°.

После перекристаллизации сырого продукта из десятикратного количества этилового спирта получены желтоватые кристаллы в количестве ~50% от веса сырого продукта с т. пл. 208—210°. Это соединение растворимо в разбавленной соляной кислоте и при слабом нагревании в 2 *N* растворе NaOH.

Найдено %: C 63,87; H 4,19; N 15,39
$C_{10}H_8O_2N_2$. Вычислено %: C 63,77; H 4,29; N 14,88

Сырой продукт растворяют в двойном количестве 18%-ной соляной кислоты при нагревании на водяной бане, фильтруют, а затем прибавляют концентрированный аммиак до слабо щелочной реакции. Очищенный таким образом продукт плавился также при 208—210°.

Хлоргидрат. 0,9 г 2-амино-5-бензоилоксазола нагревают на водяной бане с 25 мл 20%-ной соляной кислоты до полного растворения, а затем смесь выпаривают в вакууме. Оставшуюся кристаллическую массу перекристаллизовывают из 10 мл этанола. Получено 0,25 г хлоргидрата с т. пл. 198—200°.

Найдено %: C 53,86; H 4,38; N 12,13; Cl 15,89
$C_{10}H_9O_2N_2Cl$. Вычислено %: C 53,46; H 4,03; N 12,47; Cl 15,78

Ацетильное производное (IIb). 0,9 г 2-амино-5-бензоилоксазола растворяют в 5 мл уксусного ангидрида и нагревают с обратным холодильником в продолжение часа. На следующий день из смеси выделяются кристаллы, которые отфильтровывают и промывают этилацетатом. Получают 0,55 г кристаллов с т. пл. 189—191°. Температура плавления смеси с (IIa) 163°.

Найдено %: C 62,13; H 4,52; N 12,32
$C_{12}H_{10}O_3N_2$. Вычислено %: C 62,60; H 4,37; N 12,16

Превращение (IIb) → (IIIb) → (IIb). Ацетильное соединение (IIb) растворяют в горячем 10%-ном спиртовом растворе KOH; при охлаждении выкристаллизовывается K-энолят. Раствор разбавляют водой и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго; температура плавления выделенных кристаллов 185—188°. Понижения температуры плавления в смеси с исходным веществом не наблюдается.

Каталитическая гидрогенизация (IIa) и (IV). а) 2 г 2-амино-5-бензоилоксазола (IIa) растворяют в 100 мл 96%-ного этанола, прибавляют 1 мл 20%-ного раствора сухого HCl в спирте и гидрируют над 0,5 г палладированного угля (20% Pd). 845 мл водорода поглощается в течение 145 мин. (4 мол. H_2 = 950 мл). После выпаривания в вакууме спиртового раствора остается 2 г аморфного продукта, который при растирании с 10 мл воды дает 1,5 г белого кристаллического соединения с т. пл. 133—143° После перекристаллизации из 40 мл этилацетата получается 0,95 г вещества с т. пл. 146—148°. На основании суммарной формулы это соединение является или 2-амино-5-бензоилоксазолидином (VIII) или изомером последнего N-(3-фенилпропил)-мочевиной.

Найдено %: C 67,44; H 8,01; N 15,2
$C_{10}H_{14}ON_2$. Вычислено %: C 67,38; H 7,92; N 15,72

б) 2,5 г 1-фенил-3-(ацетилуреидо)-пропандиона-1,2 (IV) растворяют в 120 мл спирта, прибавляют 4 мл концентрированного раствора сухого HCl в спирте и гидрируют в присутствии 0,5 г палладированного костяного угля (20% Pd). Поглощение водорода — 750 мл в течение 145 мин. Бесцветный спиртовый раствор выпаривают. Остающееся масло растирают с 50 мл воды и получают при этом кристаллический продукт с выходом 0,6 г. После перекристаллизации из малого количества этилацетата выделяют 0,4 г вещества с т. пл. 146—148° Этот продукт в смеси с продуктом, полученным при гидрогенизации 2-амино-5-бензоилоксазола, не дает понижения температуры плавления.

Для изучения структуры данного продукта гидрирования проведены опыты его расщепления кислотами и щелочами: 1) 0,5 г продукта гидрирования кипятят с 25 мл 20%-ной соляной кислоты в течение 9 час. На следующий день раствор выпаривают в вакууме, остаток растирают с небольшим количеством воды. При этом получают 0,3 г продукта с т. пл. 144—146°, не дающего понижения температуры плавления с исходным веществом: 2) 0,5 г продукта гидрирования кипятят с 10 мл 20%-ного водного раствора KOH в течение 3 час. с обратным холодильником. После охлаждения раствора выделяются белые кристаллы в количестве 0,35 г, температура плавления которых равна 143—145°. В смеси с исходным веществом понижение температуры плавления не обнаруживается.

Натрийэнолят 1-фенил-3-уреидо--1,2-пропандиона (IIIa). В 10 мл теплого 5%-ного водного раствора NaOH растворяют 1 г 2-амино-5-бензоилоксазола. После охлаждения из раствора выделяются желтые кристаллы в количестве 0,5 г.

Найдено %: N 12,27; Na 11,32
$C_{10}H_9O_3N_2Na$. Вычислено %: N 12,29; Na 10,08

2,5-Диокси6-фенилпиримидин (VII). 1,5 г 2-амино-5-бензоилоксазола растворяют при слабом нагревании в 25 мл 2 *N* KOH. Горячий раствор фильтруют и подкисляют 15 мл концентрированной соляной кислоты. Выделяется сразу же застывающее масло. Получают 1,5 г желтых кристаллов, распадающихся при температуре ~ 250°. Вещество перекристаллизовывают из 75 мл ледяной уксусной кислоты; выход 0,7 г, температура разложения 320°. Продукт хорошо растворим в щелочах на холоду.

Найдено %: C 63,48; H 4,30; N 14,39
$C_{10}H_8O_2N_2$. Вычислено %: C 63,83; H 4,55; N 14,89

Диацетильное производное. 0,5 г 2,5-диокси-6-фенилпиримидина растворяют в 10 мл теплого уксусного ангидрида и кипятят в течение 2 час. После охлаждения смесь выливают на 100 г льда. Выделенный маслянистый продукт через день перекристаллизовывают из смеси воды и ацетона. Получают темножелтые кристаллы с т. пл. 83—84°.

Найдено %: C 61,12; H 4,31; N 10,34
$C_{14}H_{12}O_4N_2$. Вычислено %: C 61,78; H 4,44; N 10,29

Монобензиловый эфир (VIIc). В 10 мл сухого технического ксилола растворяют 2 мл хлористого бензила и в раствор вносят 1,5 г измельченного в порошок Na-энолята 1-фенил-3-уреидо-1,2-пропандиона. Суспензию кипятят в течение 8 час. После охлаждения кристаллы отфильтровывают и многократно промывают бензолом, а затем кипятят с 25 мл воды. При этом удаляются неорганические соли и получается 1 г желтоватой кристаллической массы. После перекристаллизации из метанола получается 0,3 г 2,5-диокси-6-фенилпиримидина, разлагающегося при 320° (найдено %: N 14,91).

Из маточного раствора производного пиримидина выделяется 0,35 г желтых кристаллов с т. пл. 198—200°. Это вещество на основании анализа оказалось монобензиловым эфиром 2,5-диокси-6-фенилпиримидина.

Найдено %: C 73,31; H 4,97; N 10,02
$C_{17}H_{14}O_2N_2$. Вычислено %: C 73,38; H 5,07; N 10,07

Это соединение не растворимо в соляной кислоте, легко растворяется в щелочах, но снова осаждается соляной кислотой.

Кислотный гидролиз монобензилового эфира. 0,3 г вещества (VIIc) кипятят в течение 5 час. с 5 мл бромистого водорода, растворенного в концентрированной ледяной уксусной кислоте, и смесь выливают в 200 мл воды. Выделившееся аморфное вещество растирают с метанолом и получают кристаллическое соединение с т. пл. 320°, которое в смеси с 2,5-диокси-6-фенилпиримидином (VIIa) не обнаруживает понижения температуры плавления.

Найдено %: N 14,79
Вычислено %: N 14,89

K-моноэнолят 1-фенил-3-ацетилуреидо-1,2-пропандиона (IIIb). 2,5 г 2-ацетамидо-5-бензоилоксазола (II b) суспендируют в 20 мл спирта, прибавляют 0,61 г KOH, растворенного в смеси из 1 мл воды и 5 мл этанола. Сначала образуется прозрачный раствор, а затем быстро выпадает калийная соль. После охлаждения льдом вещество отфильтровывают, неоднократно промывают и получают 1,75 г желтых, хорошо растворимых в воде кристаллов.

Найдено %: N 10,61; K 14,05
$C_{12}H_{11}O_4N_2K$. Вычислено %: N 9,79; K 13,64

1-Фенил-3-(ацетилуреидо)-пропандион-1,2 (IV). 7,5 г 2-ацетамидо-5-бензоилоксазола (IIв) суспендируют в 250 мл теплого этанола и прибавляют 1,8 г KOH, растворенного в 3 мл воды. Вещество при этом растворяется, раствор разбавляют 2000 мл воды и подкисляют 50 мл концентрированной соляной кислоты. Спустя несколько часов из раствора начинается выделение дикетона в виде легких кристаллов. Через сутки выпавшие кристаллы отфильтровывают и высушивают. Получается 3 г желтовато-зеленых кристаллов с т. пл. 214—224° (с разложением). После перекристаллизации из метанола получаются блестящие пластинки с т. пл. 230° (с разложением).

Найдено %: C 58,46; H 4,46; N 11,29
$C_{12}H_{12}O_4N_2$. Вычислено %: C 58,06; H 4,84; N 11,28

2-Фенил-3-(ацетилуреидометил)-хиноксалин (VI). 50 мг 1-фенил-3-(ацетилуреидо)-пропандиона-1,2 растворяют в 5 мл спирта и прибавляют 50 мг концентрированного водного раствора *о*-фенилендиамина. При нагревании на водяной бане через короткое время выделяются белые, ватообразные игольчатые кристаллы с т. пл. 268—270°.

Найдено %: C 67,52; H 5,38; N 16,90
$C_{18}H_{16}O_2N_4$. Вычислено %: C 67,50; H 5,00; N 17,50

Гидантоин (V). 0,5 г 1-фенил-3-(ацетилуреидо)-1,2 пропандиона (IX) суспендируют в 15 мл диоксана и прибавляют 0,45 г ортоиодной кислоты, растворенной в 3 мл воды. Смесь темнеет, суспензия переходит в раствор с повышением температуры. После стояния в течение 15 мин. смесь нейтрализуют на лакмус 2 *N* KOH и отфильтровывают полученное твердое вещество. Вещество растирают с абсолютным спиртовым раствором HCl, выпадающую соль отфильтровывают. Спиртовый маточный раствор разбавляют несколькими миллилитрами спирта и выпаривают в вакууме. Несколько темный остаток растворяют в ацетоне и фильтрованием отделяют неорганические продукты. Ацетоновый фильтрат выпаривают, остаток растирают с небольшим количеством воды и получают 40 мг белого кристаллического соединения, температура плавления которого 218—221°, Липман [14] приводит для гидантоина т. пл. 220—221°.

Найдено %: C 35,15; H 4,09; N 28,24
$C_3H_4O_2N_2$. Вычислено %: C 36,00; H 4,00; N 28,00

Полученный продукт в смеси с гидантоином, приготовленным из гидантоиновой кислоты, не обнаруживает понижения температуры плавления.

Диоксановый маточный раствор выпаривают в вакууме, а оставшуюся кристаллическую массу повторно выпаривают, растворяя в спирте и концентрированной водной соляной кислоте. Темный остаток перекристаллизовывают из 50%-ного водного спирта и получают кристаллы с т. пл. 118—121°, не показывающие понижения температуры плавления в смеси с бензойной кислотой.

* * *

Авторы благодарят Академию наук Венгерской Народной Республики за материальную поддержку их работ и Еву Фодор-Варга, Ц. Ланга и Р. Минаровича за исполнение микроанализов, а также Ф. Дутка и И. Фюлеп за техническую помощь.

Институт органической химии
университета г. Сегед

Поступило
14.VIII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hantzsch, Ann. 250, 257 (1888).
2. M. Wohmann, Ann., 259, 277 (1890).
3. R. Robinson, J. Chem. Soc. 95, 2167 (1909).
4. A. A. Morton, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, N. Y.— L., 1946, стр. 367.
5. Chinoin, фр. пат. 867318 (1940).
6. G. Wanag, Ber. 69, 1066 (1936).
7. A. Combes, C. r. 111, 273 (1890).
8. M. S., Kharasch, E. Sternfeld., J. Am. Chem. Soc. 59, 1655 (1937).
9. H. Henecka, Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. IV, Chemie der Beta-Dicarbonyl Verbindungen, Berlin, 1950.
10. R. R. Agarwal, S. M. Gupta, S. S. Deshapande, J. Ind. Chem. Soc. 26, 55 (1949).
11. R. Duschinszky, L. A. Dolan, J. Am. Chem. Soc. 68, 2351 (1946).
12. Takai Miyaka, Eisei Kataoka, J. Pharm. Soc. Japan 60, 367 (1940).
13. M. Delepine, Bull. [3] 11, 551 (1894).
14. W. Lippmann, Ber. 29, 2652 (1896).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

Н. И. ШУЙКИН и И. И. ЛЕВИЦКИЙ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЭТИЛЦИКЛОГЕКСАНА

СООБЩЕНИЕ 1. ОБ ОСНОВНОМ НАПРАВЛЕНИИ РЕАКЦИИ

Дегидрогенизация гексаметиленовых углеводородов в присутствии окис-х катализаторов впервые в литературе описана Баландиным и Брусовым и Молдавским с сотрудниками [2]. В этих работах были исследованы свой-а катализаторов, состоящих из окисей хрома, молибдена, алюминия, нка, магния и др. При этом было установлено, что дегидрогенизация клогексана до бензола при 410—440° может проходить на 74—77%. нако в более поздних исследованиях других авторов было показано, что овная реакция дегидрогенизации гидроароматических углеводородов соответствующих ароматических сопровождается образованием побоч-х или промежуточных продуктов. Платэ и Тарасова [3] исследовали идрогенизацию циклогексана в присутствии алюмованадиевого ката-затора и в катализатах, полученных при 500°, нашли 3,5% циклогек-а путем выделения нерастворимого соединения его с солями ртути. рингтон и Райдил [4] изучили кинетику дегидрогенизации циклогексана его гомологов при 450° в присутствии алюмохромового катализатора и и анализе кинетических данных пришли к выводу, что образующиеся предельные углеводороды в основном состоят из цикленов, которые явля-ся промежуточными продуктами дегидрогенизации гидроароматических леводородов. В литературе нет указаний на образование циклогексадиена и дегидрогенизации циклогексана на окисных катализаторах; наоборот, мечается [4, 5] отсутствие этого углеводорода в катализатах*.

Каталитическая дегидрогенизация этилбензола исследована в работах инского и Баландина с сотрудниками [8], Сергиенко [9], Залькинда Булавского [10, 11]. Эта реакция развивается при 500—600° в присут-ии катализаторов приблизительно того же состава, что и катализаторы гидрогенизации гидроароматических углеводородов (окиси Cr, V, Al, , Zn и др.). Разбавление этилбензола инертными газами (CO_2, N_2) ачительно увеличивает выход стирола.

На основании приведенных литературных данных можно было ожи-ть, что основным направлением дегидрогенизации этилциклогексана окисных катализаторах при 500—600° является образование этилбен-ла и стирола. Кроме этого направления, возможно промежуточное обра-вание этилциклогексена, дальнейшая дегидрогенизация которого также дет к стиролу. Возникновение винилциклогексана является маловеро-ным. Сергиенко [12] показал, что проведение винилциклогексена над исью хрома при 400° сопровождается почти полным (на 99%) превра-

---

* Напомним, что дегидрогенизация по Зелинскому гидроароматических угле-ородов проводится при более низкой температуре (300°) в присутствии металличе-х катализаторов (Pt, Pd, Ni); при этом образуется соответствующий ароматический леводород и образования каких-либо побочных или промежуточных продуктов чно не наблюдается [6, 7].

щением этого углеводорода в этилбензол. Эти направления дегидрогенизации этилциклогексана можно изобразить следующими схемами:

$$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2 + 4\text{H}_2.$$

$$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2 + 4\text{H}_2.$$

Высокотемпературная каталитическая дегидрогенизация этилциклогексана исследовалась в работе Херингтона и Райдила [4]. Единственным результатом этого исследования, который приводится авторами, является отношение $\frac{\text{стирол}}{\text{этилбензол}}$ в катализатах этилциклогексана. К сожалению, авторы не сообщают многих основных данных (объемных скоростей пропускания этилциклогексана, содержания стирола и этилбензола в катализатах, метода анализа катализатов и др.), что снижает ценность этой части работы. В настоящем исследовании дегидрогенизация этилциклогексана изучена в присутствии двух катализаторов при различных молярных скоростях проведения над катализатором этилциклогексана или смеси его паров с углекислотой. Для сопоставления была исследована в аналогичных условиях и дегидрогенизация этилбензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика исследований

Аппаратура и методика проведения опытов описаны в нашей предыдущей работе [13]. Опыты дегидрогенизации этилциклогексана чередовались с опытами дегидрогенизации этилбензола. После каждого опыта проводилась регенерация катализатора током воздуха для сохранения постоянной активности катализатора. В течение опыта пропускалось 20—25 мл углеводорода. Молярная скорость принята в качестве основного параметра для возможности сравнения результатов опытов при разбавлении дегидрируемых веществ углекислотой с результатами опытов без разбавления (изменения молярной скорости обратно пропорциональны изменениям времени контакта). За единицу измерений молярных скоростей принят грамм-моль исходного вещества (или веществ), проходящий за 1 час над 1 л катализатора. Объемные скорости выражены в литрах жидкого вещества, прошедших за час над 1 л катализатора. Степень разбавления паров этилциклогексана и этилбензола определялась из отношения молярной скорости углекислоты к молярной скорости дегидрируемого вещества. Во всех опытах степень разбавления оставалась приблизительно постоянной (~2).

Исходные продукты. Этилбензол кипел (над натрием) в пределах 135,9—136,1° и имел n_D^{20} 1,4966 и d_4^{20} 0,8664. По литературным данным [14] этилбензол характеризуется температурой кипения 136,1°; n_D^{20} 1,4959 и d_4^{20} 0,8669. Этилциклогексан был получен гидрированием этилбензола в присутствии никелевого катализатора под давлением в 70—100 атм при 130°. Полученный таким путем этилциклогексан был дважды обработан моногидратом, промыт водой и высушен $CaCl_2$. При перегонке над натрием на колонке с погоноразделительной способностью, эквивалентной 19 теоретическим тарелкам, он перешел в пределах 130,0—130,2° и характеризовался n_D^{20} 1,4340 и d_4^{20} 0,7848. По литературным данным [14] этилциклогексан имеет т. кип. 130,4°; n_D^{20} 1,4332 и d_4^{20} 0,7848. Углекислый газ пропускался последователь-

но через две промывные склянки с 10%ным раствором соды, трубку с хлористым кальцием, реометр и затем поступал в реакционную трубку.

Анализ катализатов. Определение содержания непредельных в катализатах дегидрогенизации этилциклогексана проводилось бромометрическим титрованием по Розенмунду [15]. Исследование катализатов этилциклогексана методом полимеризации (см. ниже) показало, что образующиеся непредельные углеводороды в основном состоят из стирола. Поэтому при расчете бромометрических определений принимался во внимание молекулярный вес стирола.

Таблица 1

Поверка метода сернокислотного поглощения

№ поверочного опыта	Состав искусственной смеси в вес. %			Навеска смеси в г	Остаток этилциклогексана в г	n_D^{20} остатка	Содержание этилциклогексана по анализу в вес. %	Расхождение в %
	стирол	этилбензол	этилциклогексан					
7	14,3	12,6	73,1	7,98	5,7	1,4370	71,3	—1,8
7′	14,3	12,6	73,1	7,99	5,8	1,4376	72,5	—0,6
8	13,5	13,3	73,2	8,17	5,8	1,4340	71,0	—2,2
8′	13,5	13,3	73,2	7,94	5,5	1,4338	69,4	—3,8
6	23,2	21,3	55,5	8,22	4,3	1,4340	52,3	—3,2
6′	23,2	21,3	55,5	8,19	4,7	1,4483	57,5	+2,0
9	20,9	25,4	53,7	8,15	4,3	1,4438	52,8	—0,9
9′	20,9	25,4	53,7	8,19	4,6	1,4475	56,2	+2,5

Содержание в катализатах непрореагировавшего этилциклогексана определялось по величине остатка после поглощения непредельных углеводородов и этилбензола моногидратом. При этом с целью избежания разогревания и полимеризации стирола цилиндр с порцией моногидрата (10 мл) и навеской катализата (объем 10 мл) охлаждался до —(10÷15°). Затем цилиндр осторожно встряхивался, еще раз охлаждался, после чего встряхивание продолжалось на механической качалке. После расслаивания и удаления сернокислотного слоя операция повторялась с той разницей, что порция моногидрата составляла 5 мл. Этот прием был проверен на смесях стирола, этилбензола и этилциклогексана. Результаты этих поверок приведены в табл. 1.

Вес остатка определялся по его объему и удельному весу этилциклогексана. Коэффициенты рефракции остатков несколько превышали соответствующее значение для этилциклогексана, вероятно, вследствие наличия продуктов сульфирования или полимеризации. Разности истинных и найденных содержаний этилциклогексана в смеси не превышают 3,8%.

Дегидрогенизация этилциклогексана и этилбензола в присутствии алюмохромомолибденового катализатора

Дегидрогенизация этилциклогексана в присутствии алюмохромомолибденового катализатора проводилась при 495° и при разбавлении дегидрируемого вещества углекислотой. Результаты этой серии опытов представлены в табл. 2 и на фиг. 1.

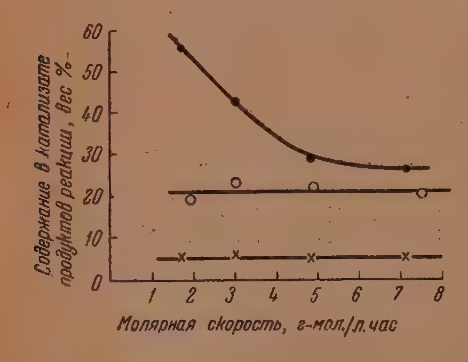
Увеличение общей молярной скорости этилциклогексана и углекислоты в 4 раза (от 1,7 до 7,1) привело к уменьшению содержания этилбензола в катализатах этилциклогексана с 55,5 до 26,5%, но не отразилось на содержании непредельных углеводородов (5—6%).

Таблица 2

Дегидрогенизация этилциклогексана и этилбензола в присутствии алюмохромомолибденового катализатора при разбавлении CO_2 и 495°

№ опыта	Дегидрируемый углеводород	Объемна скорость в л/л.час	Молярная скорость в г/мол/л. час			Степень разбавления	Выход катализата на пропущенный углеводород в вес. %	Содержание в катализате продуктов реакции в вес. %	
			углеводорода	CO_2	общая			непред. углевод. (стирол)	этилбензол
56	Этилциклогексан . . .	0,08	0,6	1,1	1,7	1,8	70	5,0	55,5
60	» . . .	0,14	1,0	2,0	3,0	2,0	63	6,0	42,5
62	» . . .	0,22	1,6	3,2	4,8	2,0	63	4,9	29,1
52	» . . .	0,30	2,1	5,0	7,1	2,4	81	5,2	26,5
57	Этилбензол	0,09	0,8	1,1	1,9	1,4	74	19,2	—
59	»	0,12	1,0	2,0	3,0	2,0	83	23,3	—
58	»	0,19	1,5	3,4	4,9	2,3	84	22,2	—
53	»	0,30	2,5	5,0	7,5	2,0	86	19,9	—

Изменение молярных скоростей этилбензола и CO_2, приблизительно в тех же пределах, также почти не отразилось на содержании стирола в катализатах (19,2—23,3%).



Фиг. 1. Дегидрогенизация этилциклогексана и этилбензола в присутствии алюмохромомолибденового катализатора; разбавление CO_2, 495°: × — непредельные из этилциклогексана; •—этилбензол из этилциклогексана; ○ — стирол из этилбензола

Дегидрогенизация этилциклогексана и этилбензола в присутствии алюмованадиевого катализатора

Все опыты в присутствии алюмованадиевого катализатора проведены при 547°. Дегидрогенизация этилциклогексана и этилбензола проводилась как при разбавлении паров исходных веществ углекислотой, так и без разбавления.

Результаты опытов дегидрогенизации этилциклогексана и этилбензола на алюмованадиевом катализаторе при разбавлении их паров углекислотой приведены в табл. 3 и на фиг. 2. Повышение температуры привело к увеличению концентраций продуктов реакции в катализатах. Изменение общих молярных скоростей этилциклогексана и CO_2 в тех же пределах (от 1,7 до 7,2), в которых они были исследованы ранее, привело к уменьшению содержания этилбензола в катализатах этилциклогексана с 67,5 до 38,9%, но сопровождалось образованием приблизительно одинаковых количеств непредельныхуглеводородов (10,4—13,9%).

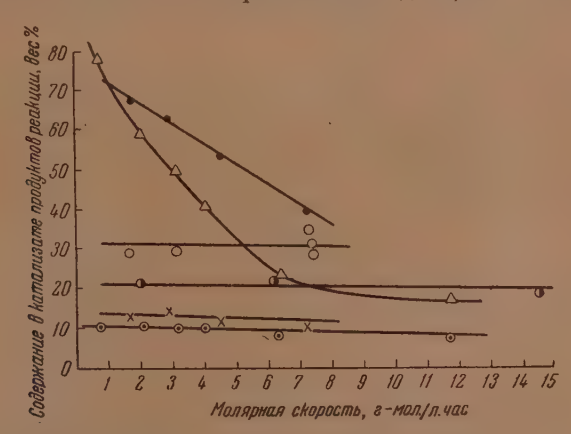
Содержание стирола в катализатах этилбензола при дегидрогенизации его в присутствии CO_2 и при изменении общей молярной скорости от 1,6 до 7,3 также оставалось приблизительно постоянным (28,6—31,1%); не-

Таблица 3

Дегидрогенизация этилциклогексана и этилбензола в присутствии алюм-ванадиевого катализатора при разбавлении CO_2 и 547°

№ опыта	Дегидрируемый углеводород	Объемная скорость, в л/л. час	Молярная скорость в г-мол/л. час			Степень разбавления	Выход катализата на пропущенный углеводород в вес. %	Содержание в катализате продуктов реакции в вес. %	
			углеводорода	CO_2	общая			непред. углевод. (стирол)	этилбензол
72	Этилциклогексан . . .	0,08	0,6	1,1	1,7	1,8	80	12,3	67,5
75	» . . .	0,13	0,9	2,0	2,9	2,1	77	13,9	62,5
78	» . . .	0,22	1,5	3,0	4,5	2,0	85	11,6	52,8
71	» . . .	0,31	2,2	5,0	7,2	2,3	86	10,4	38,9
76	Этилбензол	0,06	0,5	1,1	1,6	2,2	74	28,6	—
74	»	0,12	1,0	2,0	3,0	2,0	83	29,5	—
79	»	0,29	2,4	5,0	7,4	2,1	89	31,1	—
70	»	0,30	2,4	5,0	7,4	2,1	89	29,9	—
104	»	0,26	2,2	5,1	7,3	2,4	81	35,3	—

сколько большая глубина дегидрогенизации в опыте 104 обусловлена, вероятно, увеличением степени разбавления до 2,4.



Фиг. 2. Дегидрогенизация этилциклогексана и этилбензола в присутствии алюмованадиевого катализатора при 547°: × — непредельные из этилциклогексана при разбавлении CO_2; • — этилбензол из этилциклогексана при разбавлении CO_2; □ — стирол из этилбензола при разбавлении CO_2; ⊙ — непредельные из этилциклогексана без разбавления CO_2; △ — этилбензол из этилциклогексана без разбавления; ◇ — стирол из этилбензола без разбавления

Дегидрогенизация этилциклогексана и этилбензола без разбавления их паров исследовалась на той же порции алюмованадиевого катализатора. Результаты этих опытов сведены в табл. 4. Изменение молярной скорости этилциклогексана в ~17 раз (от 0,7 до 11,7) вызвало уменьшение содержания этилбензола в катализатах с 78, 6 до 17,4%; при этом концентрация непредельных уменьшилась только с 10,4 до 7,3%. Столь же мало изменилось содержание стирола в катализатах дегидрогенизации этил-

Таблица 4

Дегидрогенизация этилциклогексана и этилбензола в присутствии алюмованадиевого катализатора без разбавления при 547°

№ опыта	Дегидрируемый углеводород	Объемная скорость в л/л·час	Молярная скорость в г-мол/л·час	Выход катализата на пропущенный углеводород в вес. %	Содержание в катализате продуктов реакции в вес. %	
					непред. углевод.	этилбензол
99	Этилциклогексан	0,11	0,7	67	10,4	78,6
98	»	0,29	2,0	77	11,1	58,9
100	»	0,45	3,1	85	9,9	49,6
101	»	0,56	4,0	83	9,9	40,6
133	»	0,90	6,3	93	8,0	23,6
134	»	1,67	11,7	92	7,3	17,4
103	Этилбензол	0,24	2,0	87	20,7	—
97	»	0,76	6,2	93	23,0	—
102	»	1,75	14,5	94	18,8	—

бензола (от 20,7 до 18,8%) при изменении молярной скорости от 2,0 до 14,5.

Сравнение результатов описанных серий опытов (при разбавлении углекислотой и без разбавления; см. фиг. 2) свидетельствует о том, что равное разбавление паров этилциклогексана и этилбензола углекислотой приводило к относительно одинаковому увеличению концентрации непредельных углеводородов (стирола). При исследованной степени разбавления (~2) концентрации непредельных в катализатах этилциклогексана и стирола в катализатах этилбензола увеличились приблизительно на 30%: содержание стирола в катализатах этилбензола без разбавления 18,8—23,0% и при разбавлении 28,6 — 31,1%; концентрация непредельных в катализатах этилциклогексана без разбавления 7,3—11,1% и при разбавлении 10,4—13,9%. Уменьшение глубины дегидрогенизации этилциклогексана до этилбензола в опытах без разбавления в сравнении с данными опытов при разбавлении углекислотой, повидимому, объясняется некоторой потерей активности катализатора в отношении дегидрогенизации гексаметиленового цикла. Активность катализатора в реакции дегидрогенизации этилбензола в стирол оставалась практически постоянной, что следует из сравнения результатов опытов 70 и 104 (табл. 3), проведенных в начале и в конце описанных испытаний данной порции катализатора.

Определение стирола в катализатах этилциклогексана методом полимеризации

Выше отмечалось, что содержание непредельных в катализатах этилциклогексана определялось бромометрическим титрованием. Высокие концентрации этилбензола в этих катализатах позволяли ожидать, что образующиеся непредельные углеводороды в основном состоят из стирола. Следовало выяснить, однако, образуются ли при этом непредельные углеводороды иной природы. С этой целью катализаты этилциклогексана были исследованы методом полимеризации. Марукян [16] изучила применимость бромометрического титрования и метода полимеризации для определения стирола и установила хорошую сходимость (до 1%) данных, полученных

этими методами. Аналогичные результаты были получены и в одной из наших [17] предыдущих работ. С другой стороны, указания на способность к полимеризации циклогексена или этилциклогексена в литературе отсутствуют. Склонность к полимеризации винилциклогексана (при длительной экспозиции его при 170°) была исследована Шорыгиным и Шорыгиной [18]; авторы пришли к выводу, что этот углеводород не способен к полимеризации и проявляет лишь «зачаточную склонность» к образованию димеров. Таким образом, метод полимеризации позволял получить более точные данные о концентрациях стирола в катализатах, нежели бромометрическое титрование.

Катализаты этилциклогексана, полученные в опытах с алюмованадиевым катализатором при 547° без разбавления (см. табл. 4), были соединены. Соединенный катализат содержал 9,0% непредельных (в расчете на стирол), определенных бромометрическим титрованием. Навеска соединенного катализата в 31,2 г с добавкой перекиси бензоила (0,4 г) была запаяна в ампулу, выдержана при 150—160° в течение 80 час. и затем разогнана при 50 мм остаточного давления. После разгонки получено 2,3 г (вместо 2,8 г по расчету) твердого полимера и 28,3 г незаполимеризовавшейся части катализата. Количество полученного полимера составляет (после введения поправки на добавку перекиси бензоила) 6,1% от навески. Из этих данных следует, что соединенный катализат содержал 6,1% стирола и 2,9% иных, неполимеризующихся непредельных углеводородов. Содержание последних было определено и иным путем. Незаполимеризовавшаяся часть катализата, отогнанная от полимера при 50—60° и 50 мм давления, характеризовалась n_D^{20} 1,4560 и содержала 38% этилбензола и 4,5% непредельных углеводородов. Указанное содержание неполимеризующихся непредельных углеводородов в «отгоне» соответствует 4,1% содержания их в соединенном катализате.

«Отгон» от полимера обработан моногидратом для удаления ароматических и непредельных углеводородов. Полученный остаток не содержал непредельных, перешел над Na при 130—131° и характеризовался d_4^{20} 0,7867 и n_D^{20} 1,4321. Приведенные данные близки к константам этилциклогексана, описанным в литературе [14] (т. кип. 130,4°; d_4^{20} 0,7840 и n_D^{20} 1,4332), и свидетельствуют о том, что деструкция этилциклогексана при его дегидрогенизации развивалась в весьма незначительной степени. Следовательно, неполимеризующиеся непредельные углеводороды образовались благодаря дегидрогенизации этилциклогексана и, вероятно, являются этилциклогексеном.

Таким образом, соединенный катализат этилциклогексана содержал 6,1% стирола и 3—4% непредельных углеводородов иной природы. Непредельная часть соединенного катализата состояла, следовательно, приблизительно из 65% стирола и 35% неполимеризующихся непредельных углеводородов. Из сопоставления этих данных с описанными ранее следует, что основным направлением дегидрогенизации этилциклогексана является образование этилбензола и стирола, которое сопровождается возникновением небольших количеств непредельных иной природы.

Обсуждение результатов

Основными продуктами высокотемпературной каталитической дегидрогенизации этилциклогексана являются этилбензол и стирол. При этом содержание этилбензола в катализатах этилциклогексана быстро уменьшается с увеличением молярных скоростей, а концентрация непредельных углеводородов (которые в основном состоят из стирола) остается практически постоянной. Содержание стирола в катализатах дегидрогенизации этилбензола также почти не меняется при изменении молярных

скоростей в широком интервале и в несколько раз превышает концентрацию непредельных в катализатах этилциклогексана.

Полученные данные позволяют сделать заключение о том, что дегидрогенизация этилциклогексана проходит в две стадии:

$$\text{этилциклогексан} \rightarrow \text{этилбензол} \rightarrow \text{стирол}.$$

Однако возникает вопрос о причинах, обуславливающих независимость образования стирола из этилциклогексана от глубины ароматизации этилциклогексана. Интересно отметить, что другие исследователи наблюдали постоянную концентрацию циклогексена в катализатах циклогексана при различной глубине ароматизации последнего. Так, например, Платэ и Дружчиц [5] изучали превращение циклогексана и смесей его с циклогексеном (10, 20 и 30% циклогексена) в присутствии хромового катализатора при 420—500°. Авторы пришли к заключению, что «независимо от состава исходной смеси содержание олефинов в катализате стремится, повидимому, к определенному пределу, возможно к равновесию. В изученных условиях этот предел составляет 6—8% олефинов в смеси». Херингтон и Райдил [4] исследовали дегидрогенизацию циклогексана и смесей его с циклогексеном (1, 2 и 3% последнего) при 450° и также пришли к выводу об установлении стационарной концентрации непредельных (1,65—1,73% в катализате); при этом постоянную концентрацию непредельных в катализатах авторы объясняют кинетическими факторами, а именно соотношением скоростей дегидрогенизации циклогексана до циклогексена и циклогексена до бензола. Термодинамическое равновесие здесь не может иметь места: по нашим расчетам (на основании данных Коробова и Фроста [19]) равновесие циклогексан $\rightleftarrows$ циклогексен + H_2 при 427—527° смещено вправо на 89,6—98,7%.

Напротив, можно было ожидать, что приблизительно постоянная концентрация непредельных в катализатах дегидрогенизации этилциклогексана обусловлена термодинамическим равновесием дегидрогенизации этилбензола в условиях образования его из этилциклогексана:

$$\text{этилциклогексан} \rightarrow \text{этилбензол} + 3H_2 \rightleftarrows \text{стирол} + 4H_2$$

Ранее нами [13] было показано, что постоянное содержание стирола в катализатах дегидрогенизации этилбензола при изменении молярных скоростей в широком интервале обусловлено тем, что эта реакция достигает состояния термодинамического равновесия. Относительно одинаковое увеличение содержания непредельных продуктов в катализатах при одинаковом разбавлении этилбензола и этилциклогексана углекислотой (см. выше), видимо, обусловлено той же причиной: инертный разбавитель смещает положение равновесия в сторону стирола. С целью проверки справедливости высказанного предположения был проведен соответствующий термодинамический расчет.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование высокотемпературной дегидрогенизации этилциклогексана и этилбензола в присутствии двух катализаторов при различных температурах (495 и 547°) при разбавлении углекислым газом и без разбавления.

2. Установлено, что основными продуктами дегидрогенизации этилциклогексана являются этилбензол и стирол. Одновременно имеет место образование небольших количеств «побочных» непредельных углеводородов (вероятно этилциклогексена).

3. Показано, что содержание этилбензола в катализатах этилциклогексана резко уменьшается по мере увеличения молярной скорости; при этом концентрация непредельных продуктов (состоящих в основном из стирола) остается практически постоянной и не зависит от глубины

ароматизации этилциклогексана. Содержание стирола в катализатах дегидрогенизации этилбензола также почти не меняется при изменении молярной скорости в широких пределах и в несколько раз превышает концентрацию непредельных углеводородов в катализатах этилциклогексана.

4. На основании этих данных установлено, что контактно-каталитическая дегидрогенизация этилциклогексана протекает в две стадии: этилциклогексан —> этилбензол —> стирол.

5. Показано, что одинаковое разбавление этилциклогексана и этилбензола углекислым газом (степень разбавления 2) приводит к относительно одинаковому увеличению (на $^1/_3$) содержания непредельных в катализатах.

6. Высказано предположение, что независимость содержания стирола в катализатах этилциклогексана от глубины ароматизации последнего обусловлена тем, что дегидрогенизация этилбензола, образующегося из этилциклогексана, достигает состояния термодинамического равновесия.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
11.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин и И. И. Брусов, ЖОХ 7, 18 (1937).
2. Б. Молдавский, Г. Камушер и С. Лившиц, ЖОХ 7, 131 (1937), Б. Молдавский, Г. Камушер и М. Кобыльская, ЖОХ 7, 1835 (1937).
3. А. Ф. Платэ и Г. А. Тарасова, ЖОХ 15, 120 (1945).
4. E. F. G. Herington a. E. K. Rideal, Proceedings of the Royal Society, ser. A. 190, 289 (1947).
5. А. Ф. Платэ и Г. А. Дружчиц, Учен. Зап. МГУ, вып. 151. Орган. хим., кн. VIII, 235 (1951).
6. Н. Д. Зелинский, Избр. труды, Изд. АН СССР, М.—Л. 1941, 2, стр. 45 и сл.
7. Н. И. Шуйкин, Усп. хим. 15, 345 (1946).
8. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, Г. М. Марукян и О. К. Богданова, ЖПХ 14, 161 (1941).
9. С. Р. Сергиенко, ДАН 26, 68 (1940); 29, 37 (1940).
10. Ю. С. Залькинд и А. Г. Булавский, Пластмассы, № 3, 9 (1935); С. 1936, I, 174,
11. А. Г. Булавский, ЖОХ 6, 434 (1939).
12. С. Р. Сергиенко, ДАН 26, 72 (1940).
13. Н. И. Шуйкин и И. И. Левицкий, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 592 (1952).
14. M. P. Doss, Phys. Constants of the Principal Hydrocarbons, N. Y. 1943.
15. K. Rosenmund u. W. Kuhnhenn, Z. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussmittel 46, 154 (1923).
16. Г. М. Марукян, Диссертация, ИОХ АН СССР, М., 1947, стр. 38 и 40.
17. Н. И. Шуйкин и И. И. Левицкий, Изв. АН СССР, ОХН № 3, 498 (1952).
18. П. П. Шорыгин и Н. В. Шорыгина, ЖОХ 9, 845 (1939).
19. В. В. Коробов и А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, Всес. хим. общество им. Менделеева, М., 1950, стр. 104.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

И. И. ЛЕВИЦКИЙ и Н. И. ШУЙКИН

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЭТИЛЦИКЛОГЕКСАНА

СООБЩЕНИЕ 2. О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЭТИЛБЕНЗОЛА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ИЗ ЭТИЛЦИКЛОГЕКСАНА

Термодинамическое равновесие этилбензол $\rightleftarrows$ стирол $+ H_2$ в условиях образования этих веществ из этилциклогексана было исследовано Херингтоном и Райдилом [1] при 500° в присутствии алюмохромового катализатора. Авторы установили, что найденное в эксперименте отношение $\frac{\text{стирол}}{\text{этилбензол}}$ было в два раза меньше отношения, вычисленного из величины K_p дегидрогенизации этилбензола. Эти результаты привели авторов к выводу, что дегидрогенизация этилбензола в условиях возникновения его из этилциклогексана не достигает состояния равновесия, хотя (как было показано в той же работе) результаты дегидрогенизации в тех же условиях чистого этилбензола хорошо согласуются с теоретическими данными. Авторы использовали эти результаты для обоснования того утверждения, что дегидрогенизация этилциклогексана до стирола проходит через ряд промежуточных стадий (этилциклогексен, этилциклогексадиен, этилбензол), а «состязание» этилбензола и предполагаемых промежуточных веществ за каталитическую поверхность замедляет дегидрогенизацию этилбензола и является причиной отсутствия в этих условиях равновесия.

Однако отметим, что указанное выше расхождение теоретических и опытных отношений $\frac{\text{стирол}}{\text{этилбензол}}$ соответствует весьма малой разности теоретических и опытных выходов стирола из этилциклогексана; легко рассчитать, например, что при 60%-ной ароматизации этилциклогексана при 500° (по Херингтону и Райдилу $K_p = 0,0304$) такая разность составляет лишь 1,3%. Авторы не указывают применявшегося ими способа определения стирола в присутствии других непредельных углеводородов, хотя точность обычно применяемых методов анализа непредельных углеводородов мало отличается от приведенной выше разности. Поэтому выводы об отсутствии равновесия и о механизме реакции, основанные на таких цифрах, вряд ли могут быть убедительными.

В нашем предыдущем сообщении [2] отмечалось, что концентрация этилбензола в катализатах дегидрогенизации этилциклогексана резко уменьшается при увеличении молярной скорости, а соответствующее содержание стирола остается приблизительно постоянным и почти не зависит от глубины ароматизации этилциклогексана. Было установлено [3] также, что дегидрогенизация чистого этилбензола достигает положения термодинамического равновесия в широком интервале молярных скоростей. На основании этих данных можно было ожидать, что дегидрогенизация этилбензола, возникающего из этилциклогексана, практически достигала состояния термодинамического равновесия:

$$C_6H_{11}-CH_2\cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_5-CH_2\cdot CH_3 + 3H_2 \rightleftarrows C_6H_5-CH=CH_2 + 4H_2$$

Первая стадия этой реакции определялась кинетическими факторами: равновесие этилциклогексан ⇄ этилбензол + $3H_2$ на 100% смещено вправо уже при 400° [4]. Поэтому очевидно, что абсолютное равновесие второй стадии невозможно вследствие непрерывного образования этилбензола; для достижения абсолютного равновесия требуется полная независимость дегидрогенизации этилбензола от времени контакта. В настоящей работе проводится термодинамический расчет дегидрогенизации этилбензола при образовании его из этилциклогексана и сопоставление теоретических и опытных данных.

Расчет равновесных выходов стирола при дегидрогенизации этилциклогексана осложняется тремя дополнительными факторами *: а) концентрации этилбензола непостоянны и изменяются в зависимости от глубины дегидрогенизации гексаметиленового кольца этилциклогексана; б) водород, возникающий при дегидрогенизации гексаметиленового кольца этилциклогексана, смещает равновесие влево; в) исходный этилциклогексан, разбавляя компоненты равновесной смеси, смещает равновесие вправо.

Три указанных фактора, в свою очередь, зависят от глубины дегидрогенизации гексаметиленового кольца этилциклогексана и, следовательно, от времени контакта, активности катализатора и др. Эти факторы должны учитываться при термодинамическом расчете дегидрогенизации этилбензола в условиях образования его из этилциклогексана:

$$\underset{4}{C_6H_{11}C_2H_5} = \underset{1}{C_6H_5C_2H_5} + \underset{3}{3H_2} = \underset{2}{C_6H_5CH=CH_2} + \underset{3}{4H_2}$$

При дегидрогенизации 1 моля этилциклогексана с образованием x мол. этилбензола и при дегидрогенизации (до состояния равновесия) возникшего этилбензола с образованием y мол. стирола равновесная смесь состоит:

Этилбензол	$n_1 = x - y$	мол.
Стирол	$n_2 = y$	»
Водород	$n_3 = 3x + y$	»
Этилциклогексан (инертный разбавитель)	$n_4 = n_{ин.} = 1 - x$	»

После подстановки этих выражений в уравнение константы равновесия дегидрогенизации этилбензола [3] получаем:

$$K_p = \frac{n_2 n_3}{n_1 (n_1 + n_2 + n_3 + n_{ин.})} = \frac{y(3x+y)}{(x-y)(1+3x+y)} \qquad (1)$$

и после преобразования:

$$(1 + K_p)\,y^2 + (3x + 2K_p x + K_p)\,y - (K_p x + 3K_p x^2) = 0. \qquad (2)$$

Величина x в уравнении (2) соответствует сумме выходов этилбензола и стирола из этилциклогексана («глубина ароматизации» этилциклогексана). Зная величину константы равновесия (K_p), можно рассчитать равновесные выходы стирола (y) из этилциклогексана при различной глубине

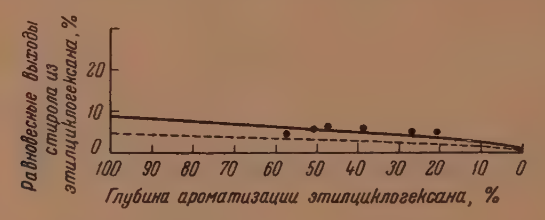
* Дополнительными к обычным факторам — величине K_p, степени разбавления и др.

ароматизации последнего (x) *. Такой расчет проведен для температуры 547°. Константа равновесия (K_p), вычисленная графическим методом по данным [5], рассчитанным из спектральных величин, оказалась для 547° равной 0,0737. Результаты расчетов y по уравнению (2) и $K_p = 0{,}0737$ представлены в табл. 1 и нанесены на фигуру (верхняя кривая). Полная дегидрогенизация этилциклогексана до этилбензола (или дегидрогенизация 1 моля этилбензола в смеси с 3 мол. водорода) приводит к равновесному выходу стирола в 8,9%. Отметим, что равновесная глубина дегидрогенизации чистого этилбензола до стирола при $K_p = 0{,}0737$ равна 26,2%. Изменения глубины ароматизации этилциклогексана сопровождаются весьма незначительными абсолютными изменениями равновесных выходов стирола: при уменьшении глубины ароматизации этилциклогексана на 20% равновесный выход стирола падает только на 1,4%. Эти данные могут служить объяснением отмеченного выше приблизительно постоянного содержания стирола в катализатах дегидрогенизации этилциклогексана при изменении в широком интервале глубины его ароматизации.

Таблица 1

Равновесные выходы стирола из этилциклогексана при 547° и различной глубине ароматизации последнего ($K_p = 0{,}0737$)

Глубина ароматизации этилциклогексана в %	Равновесные выходы стирола из этилциклогексана в %
100	8,9
80	7,5
60	6,1
40	4,7
20	3,2



Равновесные выходы стирола из этилциклогексана при 547° и различной глубине ароматизации последнего. Верхняя кривая вычислена по $K_p = 0{,}0737$, рассчитаннойиз спектральных данных, Нижняя кривая вычислена по $K_p = 0{,}0274$, рассчитанной из опытных данных; ○ — опыты дегидрогенизации этилциклогексана на V_2O_5—Al_2O_3

Сравнение вычисленных и опытных выходов стирола из этилциклогексана проведено на данных табл. 4, приведенной в нашем предыдущем сообщении [2]. Результаты этой серии опытов получены при дегидрогенизации этилциклогексана и этилбензола без разбавления при 547° в присутствии алюмованадиевого катализатора.

---

* Расчет теоретических выходов стирола из этилциклогексана можно провести и другим способом без учета промежуточного образования этилбензола. При образовании (тем или иным путем) из 1 моля этилциклогексана x мол. этилбензола и y мол. стирола смесь состоит из: $n_1 = x$, $n_2 = y$, $n_3 = 3x + 4y$ и $n_{пп} = 1 - (x + y)$. После подстановки этих выражений в уравнение (1) получаем:

$$4y^2 + (3x - 4K_p x)\,y - (K_p x + 3K_p x^2) = 0. \qquad (3)$$

В уравнении (3) величина x соответствует выходу этилбензола из этилциклогексана. Расчеты теоретических выходов стирола по уравнениям (2) и (3) приводят к одинаковым результатам.

Таблица 2

Дегидрогенизация этилциклогексана без разбавления при 547° в присутствии алюмованадиевого катализатора

№ опыта	Молярная скорость пропускания этилциклогексана в г-мол/л·час	Выход катализата на пропущенный этилциклогексан в %	Содержание в катализате продуктов реакции в %		Выход продуктов реакции на пропущенный этилциклогексан в %		Глубина ароматизации этилциклогексана в % *	Выход стирола на пропущенный этилциклогексан в %	Теоретический выход стирола из этилциклогексана в %	Расхождения в %
			этилбензол	непредельн. углеводород	этилбензол	непредельн. углеводородов				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
99	0,7	67	78,6	10,4	52,7	7,0	57,3	4,6	5,9	— 1,3
98	2,0	77	58,9	11,1	45,4	8,5	50,9	5,5	5,5	0
100	3,1	85	49,6	9,9	42,2	8,4	47,7	5,5	5,2	+ 0,3
101	4,0	83	40,6	9,9	33,7	8,2	39,0	5,3	4,6	+ 0,7
133	6,3	93	23,6	8,0	21,9	7,4	26,7	4,8	3,7	+ 1,1
134	11,7	92	17,4	7,3	16,0	6,7	20,4	4,4	3,2	+ 1,2

* Глубина ароматизации этилциклогексана получена сложением величин, приведенных в графах 6 и 9.

В той же работе было показано, что непредельные углеводороды соединенного катализата этой серии опытов на 65% состояли из стирола. На основании этой величины, выходов катализатов и данных бромометрического определения непредельных углеводородов были вычислены выходы стирола на пропущенный этилциклогексан для отдельных опытов. Далее, по глубине ароматизации этилциклогексана и $K_p = 0{,}0737$ рассчитаны теоретические выходы стирола из этилциклогексана. Результаты этих расчетов представлены в табл. 2. Сравнение теоретических выходов стирола с опытными данными проводится посредством графика. Разности теоретических и опытных выходов стирола (см. графу 11 табл. 2) не превышают 1,3% и близки к точности применявшегося метода анализа. Приведенные данные свидетельствуют о том, что рассматриваемая реакция практически достигала состояния термодинамического равновесия.

В нашем исследовании [3] роли инертных разбавителей при каталитической дегидрогенизации этилбензола было показано, что результаты опытов разбавления этилбензола азотом и толуолом хорошо согласуются с данными, рассчитанными по экспериментальной константе равновесия. Представляло интерес провести расчет выходов стирола из этилциклогексана по K_p, вычисленной из опытных величин. В табл. 4 предыдущего сообщения [2] приведены результаты опытов дегидрогенизации этилбензола, которые чередовались с рассмотренными выше опытами дегидрогенизации этилциклогексана. В этих опытах средний выход стирола на пропущенный этилбензол составлял 19,0%, а соответствующая этой величине $K_p = 0{,}0374$. Результаты расчетов выходов стирола из этилциклогексана, проведенных по $K_p = 0{,}0374$, представлены в виде нижней кривой фигуры. Вычисленные этим путем выходы стирола на 2,5—2,8% (кроме опыта 99) меньше, нежели опытные величины, полученные при дегидрогенизации этилциклогексана. Следует напомнить, что такой же характер расхождений наблюдался нами [3] и при дегидрогенизации этилбензола в смеси его с водородом: опытные выходы стирола были на 3—4% больше вычисленных по экспериментальной K_p. Вероятно, эти расхождения обусловлены одной причиной. Низкие концентрации стирола в катализатах

как этилциклогексана, так и этилбензола при разбавлении его водородом обусловили меньшую глубину полимеризации, нежели это имело место в опытах с чистым этилбензолом, данные которых служили основанием для расчета экспериментальной K_p.

Из данной работы следует, что низкие выходы стирола из этилциклогексана обусловлены наличием термодинамического равновесия между этилбензолом, стиролом и водородом, образующимися из этилциклогексана. Интересно отметить, что термодинамическое равновесие этилциклогексан $\rightleftarrows$ стирол $+4H_2$ при 500—600° почти полностью смещено в сторону стирола. Осуществление этой реакции требует непосредственной дегидрогенизации этилциклогексана до стирола без промежуточного или последующего образования этилбензола. Однако такая реакция, видимо, является невозможной: вряд ли возможен катализатор, инициирующий дегидрогенизацию этилциклогексана до стирола, но неспособный гидрировать стирол до этилбензола.

ВЫВОДЫ

1. Проведен термодинамический расчет дегидрогенизации этилбензола в условиях образования его из этилциклогексана при 547°. Равновесные выхода стирола из этилциклогексана изменяются только на 1,4% при изменении глубины ароматизации этилциклогексана на 20%.

2. Показано, что опытные выходы стирола из этилциклогексана совпадают (в пределах точности анализа) с теоретическими данными. Следовательно, дегидрогенизация этилбензола, возникающего из этилциклогексана, достигает равновесия.

3. Установлено, что независимость выходов конечного продукта дегидрогенизации этилциклогексана (стирола) от изменений в широком интервале глубины промежуточной стадии этой реакции (выходы этилбензола) обусловлена тем, что дегидрогенизация этилбензола, образующегося из этилциклогексана, достигает равновесия.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
11.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. E. F. G. Herington a. E. K. Rideal, Proceedings of the Royal Society, Ser. A. 190, 289 (1947).
2. Н. И. Шуйкин и И. И. Левицкий, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1003 (1953).
3. Н. И. Шуйкин и И. И. Левицкий, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 592 (1952).
4. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, Л.—М., 1949, стр. 338.
5. Н. И. Шуйкин и И. И. Левицкий, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 403 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

В. А. ПОНОМАРЕНКО, Т. Я. ТОЛКАЧЕВА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГРИНЬЯРОВА РЕАГЕНТА 3-ХЛОР-2, 4-ДИМЕТИЛПЕНТЕНА-1 С ДИИЗОПРОПИЛКЕТОНОМ, ЭТИЛФОРМИАТОМ, АМИЛБУТИРАТОМ

В области аллильных перегруппировок работами Юнга и Робертса с сотрудниками [1—5], У-Киюн-Уо [6] была обнаружена весьма интересная склонность бутенилмагнийгалогенида при реакциях с рядом карбонильных соединений * давать спирты, соответствующие вторичной форме гриньярова реагента (II):

$$CH_3-CH=CH-CH_2MgX \rightleftarrows CH_3-\underset{\underset{MgX}{|}}{CH}-CH=CH_2 \rightarrow$$

(I) Первичная форма; (II) Вторичная форма

$$\xrightarrow{RC(=O)-H} R-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH=CH_2$$

$$\xrightarrow{RCOR_1} R-\underset{\underset{R_1}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH=CH_2$$

$$\xrightarrow{HC(=O)-OC_2H_5} CH_2=CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH=CH_2$$

где $X = Br, Cl$.

Следует отметить, что процесс не меняется от того, берутся ли для реакции чистые изомерные бутенилгалогениды ($CH_3-CH=CH-CH_2X$ и $CH_3-\underset{\underset{X}{|}}{CH}-CH=CH_2$) или смесь их, легко образующаяся вследствие аллильной перегруппировки $CH_3-CH=CH-CH_2X \rightleftarrows CH_3-\underset{\underset{X}{|}}{CH}-CH=CH_2$

Из карбонильных соединений в реакции были изучены формальдегид [2, 10], ацетальдегид [2, 6, 7], пропионовый альдегид [6, 7], акролеин [6,7], бензальдегид [7], ацетон [2], диизопропилкетон [3], пентаметилацетон [4], гексаметилацетон [4], ацетомезитилен [5], изобутирилмезитилен [4], бензофенон [4] и этилформиат [9]. При взаимодействии с кетонами отмечено влияние пространственных трудностей. У диизопропилкетона [3] это проявляется в попутном образовании изомерного спирта

---

* Подобная же склонность обнаруживается при реакциях бутенилмагнийгалогенида с CO_2 [1, 2], этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты [9, 10], фенилизоцианатом [9].

$$
\begin{array}{c}
\mathrm{OH} \\
| \\
(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{CH}-\mathrm{C}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH}=\mathrm{CH}-\mathrm{CH_3}, \\
| \\
\mathrm{CH(CH_3)_2}
\end{array}
$$

отвечающего первичной форме гриньярова реагента (I) (15% для бутенилмагнийбромида и 6% для бутенилмагнийхлорида) *.

Гексаметилацетон, т. е. кетон с особенно резко выраженными пространственными трудностями, образует только спирт, соответствующий первичной форме бутенилмагнийгалогенида (I)

$$
\begin{array}{c}
\mathrm{OH} \\
| \\
(\mathrm{CH_3})_3-\mathrm{C}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH}=\mathrm{CH}-\mathrm{CH_3} \\
| \\
\mathrm{C(CH_3)_3}
\end{array}
$$

Нам представлялось интересным изучить взаимодействие значительно более «пространственно трудного» непредельного гриньярова реагента из 3-хлор-2,4-диметилпентена-1 $\left(\begin{array}{l}\mathrm{CH_2}=\mathrm{C}-\mathrm{CH}-\mathrm{CH}-\mathrm{CH_3} \\ \qquad\quad |\qquad\ \ |\qquad\ \ | \\ \qquad\ \mathrm{CH_3}\ \ \mathrm{Cl}\quad \mathrm{CH_3}\end{array}\right)$ с диизопропилкетоном и выяснить: 1) возможно ли при этом образование третичного спирта вообще, так как известно, что предельные менее «пространственно трудные» вторичные магнийгалоидалкилы ** не дают соответствующих третичных спиртов, а лишь восстанавливают диизопропилкетон до диизопропилкарбинола и 2) влияние на направление реакции бóльших (чем у бутенилмагнийгалогенида) пространственных трудностей нашего магнийгалоидалкенила в случае образования третичного спирта.

Оказалось, что гриньяров реагент 3-хлор-2,4-диметилпентена-1 довольно легко реагирует с диизопропилкетоном, давая спирт состава $C_{14}H_{27}OH$ с выходом 40%. Озонирование этого спирта привело нас к следующим результатам: в качестве основных продуктов были выделены изомасляная кислота (через амид) и непредельный кетон состава $C_{10}H_{18}O$; в виде следов доказано присутствие муравьиной кислоты. Таким образом, из двух возможных в данном случае форм спиртов

$$
\begin{array}{c}
\mathrm{CH_3}-\underset{\mathrm{CH_3}}{\underset{|}{\mathrm{CH}}}-\overset{\mathrm{OH}}{\overset{|}{\underset{\mathrm{CH(CH_3)_2}}{\underset{|}{\mathrm{C}}}}}-\mathrm{CH_2}-\underset{\mathrm{CH_3}}{\underset{|}{\mathrm{C}}}=\mathrm{CH}-\underset{\mathrm{CH_3}}{\underset{|}{\mathrm{CH}}}-\mathrm{CH_3} \\
\text{(III)}
\end{array}
\qquad
\begin{array}{c}
\mathrm{CH_3}-\underset{\mathrm{CH_3}}{\underset{|}{\mathrm{CH}}}-\overset{\mathrm{OH}}{\overset{|}{\underset{\mathrm{CH(CH_3)_2}}{\underset{|}{\mathrm{C}}}}}-\underset{\mathrm{CH(CH_3)_2}}{\underset{|}{\mathrm{CH}}}-\underset{\mathrm{CH_3}}{\underset{|}{\mathrm{C}}}=\mathrm{CH_2} \\
\text{(IV)}
\end{array}
$$

основным продуктом реакции является (III). При озонировании он дает изомасляную кислоту и оксикетон, который, теряя молекулу воды, превращается в непредельный кетон $C_{10}H_{18}O$. Этот кетон дает семикарбазон с т. пл. 195°.

Наличие в продуктах озонирования муравьиной кислоты говорит о том, что, повидимому, в продуктах реакции присутствует в небольшом

---

* Остальные 85 и 94% соответственно приходятся на спирт, образующийся из вторичной формы бутенилмагнийгалогенида (II). Общий выход спиртов 84—89%.

** К числу их относятся изопропилмагнийбромид и вторичный бутилмагнийбромид.

количестве и спирт (IV). Однако нам не удалось выделить соответствующего ему кетона. Таким образом, при реакции с диизопропилкетоном гриньяров реагент 3-хлор-2,4-диметилпентена-1 существенно отличается от бутенилмагнийхлорида, что, очевидно, объясняется его большими пространственными трудностями.

В 1947 г. Тюо и Гияр [8], пытаясь получить некоторые разветвленные углеводороды состава C_{15} — C_{16}, не смогли получить исходные спирты по реакциям:

$$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2Br + Mg + R-C(=O)OC_2H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-C(OH)(R)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3 \qquad (1)$$

$$CH_3-CH(CH_3)-CHBr-CH(CH_3)CH_3 + Mg + RC(=O)OC_2H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-CH(CH_3)-CH(CH(CH_3)CH_3)-C(OH)(R)-CH(CH(CH_3)CH_3)-CH(CH_3)-CH_3 \qquad (2)$$

где R = CH_3, H.

Тюо и Гияр объяснили свои неудачи наличием у галоидалкилов пространственных трудностей, которые вызывают побочные реакции: образование 2,4-диметилпентана, 2,4-диметилпентена-1, 2-4-диметилпентена-2, 2,4-диметилгексанола-6 и 2-метил-3-изопропилбутанола-4.

Не ставя перед собой задачи изучения строения спиртов, получающихся при реакции гриньярова реагента 3-хлор-2,4-диметилпентена-1 с этилформиатом и амилбутиратом, мы попытались установить лишь характер влияния на ход синтеза двойной связи в β-положении у способного к аллильной перегруппировке 3-хлор-2,4-диметилпентена-1

$$CH_2=C(CH_3)-CH(Cl)-CH(CH_3)-CH_3 \rightleftarrows Cl-CH_2-C(CH_3)=CH-CH(CH_3)-CH_3,$$

структурного аналога бромидов Тюо и Гияр.

Реакцией с этилформиатом с выходом в 23% был получен сложный эфир спирта состава $C_{15}H_{27}OH$ и муравьиной кислоты, который легко был омылен и превращен в спирт $C_{15}H_{27}OH$. С амилбутиратом выход спирта достиг 36%.

Интересно, что при этом сложного эфира не образуется. Озонирование этого спирта дало муравьиную и изомасляную кислоты. Так как нами не анализировались нейтральные продукты, то мы не можем приписывать спирту какую-либо одну из трех возможных структур

```
                                 OH
                                 |
CH3 — CH — CH = C — CH2 — C — CH2 — C = CH — CH — CH3;
      |         |         |         |          |
      CH3       CH3       CH2       CH3        CH3
                          |
                          CH2
                          |
                          CH3

                    OH
                    |
CH2 = C — CH — C — CH  —  C = CH2
      |    |     |    |         |
    CH3  CH    CH2  CH        CH3
         / \    |    / \
    CH3 CH3 CH2 CH3 CH3
                |
                CH3

                                 OH
                                 |
CH3 — CH — CH = C — CH2 — C — CH — C = CH2
      |         |         |     |     |
      CH3       CH3       CH2   CH    CH3
                          |     | \
                          CH2  CH3 CH3
                          |
                          CH3
```

Быть может спирт состава $C_{18}H_{33}OH$ является смесью всех трех форм с преобладанием одной из них. Несмотря на такую сложную картину факт положительного влияния на ход синтеза высокоразветвленных спиртов двойной связи в β-положении у галоидалкила заслуживает внимания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3-Хлор-2,4-диметилпентен-1

3-Хлор-2,4-диметилпентен-1 получался хлорированием 2,4-диметилпентена-2 (т. кип. 81—82,5°; n_D^{20} 1,4035; d_4^{20} 0,6948). Из 189 г 2,4-диметилпентена-2 в трех опытах было получено 98 г 3-хлор-2,4-диметилпентена-1. После двух перегонок при 30 мм рт. ст. хлорид имел т. кип. 40—42,5°; n_D^{20} 1,4393; d_4^{20} 0,8944. Строение этого хлорида было доказано нами в предыдущем сообщении [11].

Реакция гриньярова реагента 3-хлор-2, 4-диметилпентена-1 с диизопропилкетоном

К i-$C_7H_{13}MgCl$, приготовленному из 25 г 3-хлор-2,4-диметилпентена-1 и 9,2 г магния в 150 мл абсолютного эфира при энергичном перемешивании и очень медленном прибавлении хлорида, вносилось 17,2 г сухого диизпропилкетона (т. кип. 123°, n_D^{20} 1,4010). После 4 час. нагревания реакционная смесь разлагалась 150 мл ледяной воды. Эфирный слой отделялся, сушился над прокаленным $CuSO_4$. После отгонки эфира и разгонки под вакуумом получено 13,8 г спирта. Реакция повторялась; всего таким путем было получено 40,6 г спирта.

При повторной разгонке при 3,5 мм получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. до 78,5°; 6,3 г; n_D^{20} 1,4595; d_4^{20} 0,8524

Фр. II, т. кип. 78,5—80,5°; 30,5 г; n_D^{20} 1,4620; d_4^{20} 0,8614

Найдено MR 67,78
Вычислено MR 67,91

Найдено %: C 78,97; 78,82; H 13,21; 13,25
$C_{14}H_{27}OH$. Вычислено %: C 79,18 H 13,29

Озонирование спирта $C_{14}H_{27}OH$

10 г спирта в 55 мл сухого хлороформа озонировались 4%-ным озоном (скорость 6 л/час) в течение 15 час. Озонид разлагался 60 мл 5%-ной H_2O_2 при энергичном перемешивании сначала при комнатной температуре, а затем на водяной бане в течение 8 час. Кислоты нейтрализовались содой. Водный слой упаривался досуха. Соли кислот разлагались 20 мл 25%-ной H_2SO_4. Кислоты экстрагировались эфиром и сушились над прокаленным Na_2SO_4. Эфир отгонялся, кислоты перегонялись при атмосферном давлении. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. 97—138°; 0,55 г; n_D^{23} 1,3816
Фр. II, т. кип. 138—150°; 1,0 г; n_D^{22} 1,3901

Остаток — небольшое количество смол. Во фракции I каломельным методом найдена муравьиная кислота в количестве 31 мг. Фракция II обрабатывалась 1,5 г хлористого тионила при 90—95° в течение получаса. Хлорангидрид кислоты осторожно вносился в 20 мл 27%-ного раствора аммиака при —10°. Вода испарялась при комнатной температуре. Часть твердого остатка подвергалась сублимации под вакуумом; температура плавления полученного амида 125—126°; температура плавления амида заведомой изомасляной кислоты 127—128°; температура плавления пробы смешения 125—127°. Хлороформенный слой и эфирные вытяжки из водяного слоя после обработки его содой объединялись и сушились над прокаленным Na_2SO_4. Эфир и хлороформ отгонялись при атмосферном давлении, а остаток — под вакуумом при 4 мм Получены фракции:

Фр. I, т. кип. до 67°; 4,4 г; n_D^{21} 1,4494
Фр. II, т. кип. 67—84°; 0,5 г; n_D^{21} 1,4525
Фр. III, т. кип. 84—90°; 0,5 г; n_D^{21} 1,4614
Фр. IV, т. кип. > 90° — смола

Фракция I была перегнана повторно при 8 мм рт. ст.

Фр. I, т. кип. 57—60°; 2,2 г; n_D^{20} 1,4474; d_4^{20} 0,8618
Фр. II, т. кип. 60—63°; 1,9 г; n_D^{20} 1,4505

Для фракции с т. кип. 57—60° найдено *MR* 47,86, вычислено для $C_{10}H_{18}O$ *MR* 47,95.

Из этой же фракции был получен семикарбазон, который после двух перекристаллизаций из этилового спирта плавился при 195°.

Найдено %: C 63,10; 63,09; H 10,05; 9,85; N 20,37; 20,63
$C_{11}H_{21}N_3O$. Вычислено %: C 62,52; H 10,02; N 19,89

Фракция III первой разгонки, в которой можно было предполагать присутствие кетона $C_{13}H_{26}O_2$, отвечающего спирту (IV), дала незначительное количество семикарбазона с т. пл. 192° (однократная перекристаллизация из спирта); температура плавления пробы смешения его с семикарбазоном фракции I 192—193,5°.

Дегидратация спирта $C_{14}H_{27}OH$

20,3 г спирта смешивались с 3 г безводного $CuSO_4$ и нагревались в течение нескольких часов при 150°. Получено 14 г диолефина с т. кип. 76—78° (8 мм); d_4^{20} 0,7910; n_D^{20} 1,4527.

Диолефин гидрировался вначале над платинированным углем в присутствии платинохлористоводородной кислоты, а затем в автоклаве над

Ni — Бага при 200—230 атм и 190—230°. После обычной обработки и перегонки над натрием был получен 2,5,7-триметил-3-изопропилоктан, синтезированный ранее Петровым и Пономаренко [11] другим методом *.

Реакция i-$C_7H_{13}MgCl$ с амилбутиратом

К i-$C_7H_{13}MgCl$, приготовленному из 35,5 г 3-хлор-2,4-диметилпентена-1 и 6,45 г магния в 100 мл абсолютного эфира, при перемешивании по каплям было добавлено 21 г амилбутирата в 50 мл абсолютного эфира. Реакционная смесь нагревалась в течение 6 час. на водяной бане, а затем была разложена ледяной водой. Эфирный раствор продуктов реакции и эфирные вытяжки сушились над безводным Na_2SO_4. Эфир отгонялся. Остаток разгонялся под вакуумом. Получено 12,6 г спирта с т. кип. 142—144° (11 мм); выход этой фракции 35,5% от теоретического; d_4^{20} 0,8659; n_D^{20} 1,4712; вычислено *MR* 85,92; найдено *MR* 86,04

Найдено %: С 81,32; 81,34; Н 12,72; 12,82
$C_{18}H_{33}OH$. Вычислено %: С 81,13; Н 12,86

Озонирование спирта $C_{18}H_{33}OH$

8,8 г спирта в 40 мл сухого хлороформа озонировались 6%-ным озоном в течение 12 час., пропускавшегося со скоростью 4 л/час. Раствор озонида в хлороформе разлагался при энергичном перемешивании 100 мл 1%-ной H_2O_2 в течение 6 час. при комнатной температуре и 6 час. при нагревании на водяной бане. Затем было добавлено еще 4 мл 25%-ной H_2O_2 и продукты разложения нагревались на водяной бане еще 1 час. Кислоты нейтрализовались содой. Нейтральные продукты извлекались эфиром. Муравьиная кислота найдена в количестве 0,364 г каломельным методом.

Нейтральный раствор солей кислот упаривался. Соли разлагались 15 мл 20%-ной H_2SO_4. Кислоты экстрагировались эфиром. Эфирные вытяжки сушились над безводным Na_2SO_4. Эфир отгонялся, 0,6 г остатка обрабатывались 1,5 г хлористого тионила в течение получаса при 90—95°, а затем 22%-ным раствором аммиака. Получено 70 мг амида, который после нескольких сублимаций и сушки над прокаленным $CaCl_2$ плавился при 121—123°. Температура плавления амида заведомой изомасляной кислоты 125—126°; температура плавления пробы смешения 124—125°. Нейтральные продукты не анализировались.

Реакция i-$C_7H_{13}MgCl$ с этилформиатом

К i-$C_7H_{13}MgCl$, приготовленному из 35,5 г 3-хлор-2, 4-диметилпентена-1 и 6,45 г магния в 120 мл абсолютного эфира, медленно, по каплям, было добавлено 9,8 г сухого этилформиата. Температура реакционной смеси поддерживалась $\sim+5°$. Смесь была оставлена на 30 час. Затем добавлялось еще 45 мл сухого эфира. После 5 час. нагревания и разложения ледяной водой продукты реакции извлекались эфиром и сушились. Эфир отгонялся, а остаток перегонялся дважды при 3 мм в токе азота. Получено 7,3 г сложного эфира муравьиной кислоты и спирта состава $C_{15}H_{27}OH$. Выход 23%; т. кип. 111—113° (3 мм); d_4^{20} 0,9099; n_D^{20} 1,4662; найдено *MR* 76,85; вычислено *MR* 76,81.

Найдено %: С 76,04; 75,95; Н 11,21; 11,18
$C_{16}H_{28}O_2$. Вычислено %: С 76,14; Н 11,18

---

* Пользуемся случаем для исправления констант этого углеводорода n_D^{20} 1,4370, а не 1,4310, как сообщалось.

Омыление эфира состава $C_{16}H_{28}O_2$

Эфир был омылен 11 г KOH в 50 мл метилового спирта. После 12-час. кипячения на водяной бане продукты омыления смешивались с большим количеством воды. Всплывший слой извлекался эфиром. Эфир отгонялся. Получено 3,2 г спирта с т. кип. 111—113° (9 мм); d_4^{20} 0,8719; n_D^{20} 1,4670; найдено *MR* 71,40; вычислено *MR* 72,06.

Найдено %: C 80,09; 80,04; H 12,76; 12,52
$C_{15}H_{27}OH$. Вычислено %: C 80,29; H 12,57

ВЫВОДЫ

1. На примере реакций гриньярова реагента «пространственно трудного» 3-хлор-2,4-диметилпентена-1 с диизопропилкетоном, этилформиатом и амилбутиратом показано положительное влияние двойной связи в β-положении на синтез высокоразветвленных спиртов, получить которые взаимодействием с соответственным предельным галоидалкилом не удается.

2. Показано, что гриньяров реагент 3-хлор-2,4-диметилпентена-1 при реакции с диизопропилкетоном тем существенно отличается от β-бутенилмагнийхлорида, что при этом в основном образуется спирт, соответствующий первичной форме магнийгалоидалкенила.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступила
29.XI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Lane, J. D. Roberts, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc. **66**, 543 (1944).
2. J. D. Roberts, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc. **67**, 148 (1945).
3. W. G. Young J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 67, 319 (1945).
4. K. W. Wilson J. D. Roberts, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc. **72**, 218 (1950).
5. W. G. Young, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **66**, 2131 (1944); **68**, 1472 (1946).
6. Ou Kiun Houo, C. r. **208**, 528 (1939).
7. Ou Kiun Houo, Ann. [11] **13**, 175 (1940).
8. M. Tuot, M. Guyard, Bull. [5] **14**, 1087 (1947).
9. W. G. Young J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **68**, 649 (1946).
10. H. H. Inhoffen, F. Bohlmann, E. Reinefeld, Ber. **82**, Nr. 4—5, 313 (1949).
11. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, ДАН **74**, 739 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

Я. Т. ЭЙДУС

О ПОЛУКОНТАКТНОМ ГИДРИРОВАНИИ И ДЕГИДРАТАЦИОННОЙ КОНДЕНСАЦИИ В МЕХАНИЗМЕ ИЗОСИНТЕЗА

Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода при обычном или среднем (10—15 атм) давлениях осуществляется в присутствии контактов, содержащих металлы VIII группы периодической системы. Наиболее вероятная химическая схема синтеза сводится к следующему [1]. Молекулы окиси углерода и водорода, активируясь на поверхности катализатора, дают путем однократного гидрирования молекулы CO молекулой H_2 неустойчивую активную группу CHOH. Вторым актом гидрирования на поверхности группы CHOH новой молекулой H_2 образуются молекула воды и метиленовая группа, связанная с поверхностью катализатора [2]:

$$\begin{array}{c}O\\ \Vert\\ C\end{array} + \begin{array}{c}H\\ |\\ H\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}O-H\\ |\\ C-H\end{array} \qquad (1)$$

$$\begin{array}{c}H\\ |\\ H\end{array} + \begin{array}{l}O-H\\ |\\ C-H\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}H-O-H\\ \\ H-C-H\end{array} \qquad (2)$$

Далее на поверхности катализатора протекает полимеризация метиленовых радикалов. Этот процесс идет таким образом, что сначала два метиленовых радикала соединяются в молекулу этилена, адсорбированную на двух центрах катализатора:

$$\underline{\begin{array}{cc}CH_2 & CH_2\\ | & |\end{array}} \rightarrow \underline{\begin{array}{ccc}CH_2 & - & CH_2\\ | & & |\end{array}} \qquad (3)$$

Затем к любому из двух углеродных атомов этилена присоединяется новая метиленовая группа; одновременно происходит миграция атома водорода и образование метильной группы. В результате получается молекула пропилена, также удерживаемая на поверхности катализатора двумя центрами.

$$\underline{\begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & |\searrow & & \\ CH_2 & H- & C & - & CH_2\\ | & & | & & |\end{array}} \rightarrow \underline{\begin{array}{ccccc}CH_2 & - & CH & - & CH_3\\ | & & | & & \end{array}} \qquad (4)$$

Процесс все время повторяется при последовательном образовании молекул бутилена, амилена и т. д., также удерживаемых на поверхности двумя атомам.

Этот механизм полимеризации метиленовых радикалов подтверждается реакцией гидроконденсации окиси углерода с простейшими олефинами [3]. В известных условиях синтеза, например, на железных контактах, выделяемая в реакции (2) вода вступает в реакцию водяного газа:

$$CO + H_2O \rightleftarrows H_2 + CO_2, \qquad (5)$$

вследствие чего одним из конечных продуктов реакции является CO_2 [4]. Из всего изложенного следует, что применяемый в синтезе катализатор должен выполнять по крайней мере две функции: 1) гидрировать и 2) полимеризовать.

Довольно часто можно встретить в литературе высказывания, согласно которым выполнение отдельных функций катализатором, осуществляющим сложную реакцию, приписывается отдельным его компонентам [5]. Такая дифференциация действия катализатора по его компонентам обычно основана на свойствах этих компонентов, взятых в отдельности. Подобная точка зрения, хотя и не совсем точно отображает истинное положение вещей, поскольку во всех случаях катализатор действует как единое целое, а всякие качественные и количественные изменения состава неизменно сказываются в большей или меньшей степени на всех его функциях [6], все же содержит в себе известную долю истины и позволяет ставить вопрос о влиянии отдельных составляющих катализатора на те или другие его свойства. Действительно, отдельные функции катализатора могут быть усилены или ослаблены и даже полностью уничтожены при сохранении других. Так, например, добавка щелочного агента повышает полимеризующее действие катализатора, вследствие чего повышается выход высококипящих фракций и твердого парафина [5]. Гидрирующая способность возрастает при переходе от железных катализаторов к кобальтовым и далее — к никелевым. Содержание непредельных углеводородов во фракции бензина с т. кип. до 150° в соответствии с этим падает с 80 до 31 и далее до 12% [7]. Эти данные показывают, что гидрирующие свойства катализатора могут быть отнесены к основному компоненту — металлу VIII группы. Аналогичным образом полимеризующее действие приписывается трудно восстанавливаемым окислам: ThO_2, MnO, MgO, Al_2O_3 и др., содержащимся в катализаторе в небольшом количестве. Некоторым из них, как ThO_2 и Al_2O_3, также приписывается дегидратирующее действие, которое способствует выделению воды при образовании CH_2-радикалов [8].

Гидрирующая способность катализатора может быть оценена путем проведения над ним реакции гидрирования олефиновых или ароматических углеводородов [6]. Из вышесказанного следует, что гидрирующий компонент является обязательным для катализатора синтеза. До недавнего времени действительно в практике синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода были известны только катализаторы, содержащие металл VIII группы: Ni, Co, Fe, Ru. Однако в последнее время был осуществлен синтез углеводородов, преимущественно изостроения (изосинтез), из окиси углерода и водорода с применением катализаторов, не содержащих вовсе металлов VIII группы и состоящих только из окиси цинка или из трудно восстанавливаемых окислов металлов, таких, как окислы тория, алюминия, циркония, церия, каждый в отдельности или попарно [9,5]. В качестве добавки может служить щелочной агент [9,5]. Изосинтез протекает при следующих оптимальных условиях: температура 450°, давление 300—600 атм; исходная смесь примерно 1 CO : 1H_2; объемная скорость пропускания смеси 500—1000 л/л катализатора в час. На ThO_2 при 600 атм и 450° выход продуктов составляет 154 г/м³, из них 18,2% $CH_4 + C_2H_6$; 14,7% C_3H_8 + н.C_4H_{10}; 3,3% $(CH_3)_2O$; 29,3% изобутана и изобутилена; 34,5% жидких продуктов.

На катализаторе ThO_2—Al_2O_3 выход жидких продуктов составляет 56 г/м³, а фракции C_4 — 61 г/м³. В последней содержится 80—90% углеводородов изостроения. При давлениях выше 600 атм и при температурах ниже 400° получается значительное количество кислородных соединений, главным образом метилового и изобутилового спиртов и диметилового эфира.

В жидком продукте, полученном [10] при 300 атм и 450°, в зависимости от катализатора фракция C_5 колеблется от 5 до 27%, фракция C_6 — от 12

до 28%, фракция C_7 — от 15 до 22%. Нормальных углеводородов содержится мало. После гидрирования продукта содержание н. пентана во фракции C_5 составляет 11—19%, содержание н. гексана во фракции C_6 не превышает 3 — 5,5%, зато содержание 2-метилпентана составляет 28—59%; 2,3-диметилбутана — 11—41%; 3-метилпентана — 10—16%. Во фракции C_7 сумма количеств 2- и 3-метилгексанов и 2,3-диметилпентана составляет 28—44% фракции. При изосинтезе образуются также углеводороды с четвертичным атомом углерода, хотя и в небольших количествах. Во фракции C_6 содержится неогексана 0,6—3,4%, во фракции C_7 — 3,3-диметилпентана — 0,4—12%, причем наибольшее количество подобных углеводородов образуется в присутствии катализаторов, содержащих окись алюминия. В продуктах изосинтеза также содержатся нафтены: циклопентана — до 1,2% от фракции C_5, метилциклопентана 2—15% от фракции C_6, метилкцилогексанов 3—10% и диметилциклопентанов 9—29% от фракции C_7. Во фракции C_6 содержится и циклогексан.

Два обстоятельства, наблюдаемые при изосинтезе, заслуживают особого внимания с теоретической точки зрения. Во-первых, протекание этого синтеза в присутствии катализаторов, не обладающих гидрирующей способностью (Al_2O_3, ThO_2), во-вторых, образование углеводородов изостроения. Рассмотрим эти две особенности изосинтеза более подробно и попытаемся установить между ними некоторую связь.

Согласно наиболее распространенным современным теориям гетерогенного катализа, в особенности мультиплетной теории [11], контактные реакции протекают в адсорбционном слое. Предварительно происходит активация всех исходных компонентов реакции на поверхности при их адсорбции; это может быть выражено для реакции

$$A + B \rightarrow C \qquad (6)$$

схемой

$$A + B \rightarrow \underline{\overset{A}{\vdots}\quad\overset{B}{\vdots}} \rightarrow \underline{\overset{A}{\vdots}\cdots\overset{B}{\vdots}} \rightarrow \underline{\overset{C}{}} \qquad (7)$$

Следовательно, гидрирующая способность катализатора по отношению, например, к олефинам уже обуславливает его свойство активировать молекулы водорода наравне с молекулами олефина при контакте с поверхностью. Отсутствие подобной способности может быть вызвано невозможностью активации молекулы водорода или молекул олефина или тех и других одновременно. Известно, что окись алюминия проявляет активность к реакциям простейших олефинов, например, в реакции гидратации.

Однако можно с большой уверенностью принять, что окись алюминия и другие подобные дегидратирующие катализаторы изосинтеза лишены способности активировать молекулы водорода, молекулы же окиси углерода, наоборот, активируются этими катализаторами, что с несомненностью доказывается протеканием в условиях синтеза реакции Будуара-Бела [5] *.

Изложенное позволяет заключить, что при изосинтезе в присутствии Al_2O_3, ThO_2 и других контактов реакция протекает без предварительной контактной активации молекул водорода, но, несомненно, с их участием. Следовательно, вопреки требованиям указанных выше теорий [11], контактная реакция в некоторых особых случаях может протекать без активации на катализаторе отдельных ** исходных компонентов, которые могут вследствие этого взаимодействовать с контактируемыми партнерами реакции, не будучи сами в адсорбированном состоянии. Это может быть выражено для реакции (6) схемами:

---

* Образующийся при этой реакции ($2CO \rightleftarrows C + CO_2$) углерод не может отправлять гидрирующей функции [17].

** Но не всех, иначе реакция будет не каталитической, а термической.

$$\underline{A+B} \rightarrow \underline{\overset{A \quad B}{\quad\;\; \vdots}} \rightarrow \underline{\overset{A \cdots B}{\quad\;\; \vdots}} \rightarrow \underline{\overset{C}{\quad}} \qquad (8)$$

или

$$\underline{A+B} \rightarrow \underline{\overset{A \quad B}{\vdots \quad\;\;}} \rightarrow \underline{\overset{A \cdots B}{\vdots \quad\;\;}} \rightarrow \underline{\overset{C}{\quad}} \qquad (9)$$

Повидимому, активация таких компонентов реакции носит чисто термический характер. На возможность протекания гидрирования и других реакций подобным образом до сих пор имелись только некоторые указания в литературе [12—15]. Так, при изучении реакций водорода, содержавшего дейтерий, на каталитически активном никеле было найдено [14], что при 20° и давлении 10 мм рт. ст. участие этилена в реакции полностью ингибирует *p-o*-водородное превращение, хотя при этом происходило гидрирование, имевшее нулевой порядок в отношении этилена. Это было объяснено тем, что поверхность никеля была в этих условиях полностью покрыта этиленом, препятствовавшим адсорбции водорода и его *p-o*-превращению, но способным присоединить водород, возможно, без предварительной диссоциации последнего на атомы в адсорбционном слое.

В условиях изосинтеза контактной активации водорода, повидимому, препятствует не сплошное заполнение каталитической поверхности окисью углерода, а сама природа катализатора, а также, возможно, и высокая температура процесса. Таким образом, возникает представление о возможности существования в отдельных случаях таких, до сих пор еще мало изученных «полуконтактных» реакций, которые характеризуются тем, что одни исходные реагенты активируются путем контактирования с поверхностью и во время реакции остаются с ней связанными, другие реагенты, наоборот, активируются только термически и при реакции могут находиться в объеме, хотя они и взаимодействуют с контактируемыми молекулами своих партнеров по реакции.

Согласно мультиплетной теории [11], при контактных реакциях во взаимодействие вступают лишь те атомы молекул реагентов, которые непосредственно связаны с поверхностью катализатора. Молекула реагента должна касаться минимально двух активных атомов поверхности, так как разрыв старых и образование новых химических связей происходит между атомами, притягиваемыми к различным активным атомам контакта. Следовательно, центр химической реакции совпадает с местом контакта. Очевидно, что для протекания «полуконтактной» реакции для активации контактируемого компонента вполне достаточна связь его молекулы с одним активным атомом поверхности.

Такая активация молекулы путем контакта с одним активным центром не всегда фиксирует место реакции у поверхности контакта. Реагировать с молекулой из объема может как атом, связанный с поверхностью, так и атом, с ней непосредственно не связанный. В последнем случае активация контактируемой молекулы через связь с атомом катализатора и влияние последнего на разные атомы контактируемой молекулы находит свою аналогию в том, что в химии молекул носит название «взаимного влияния атомов, непосредственно между собой не соединенных» [16]. Таким образом, активация посредством контакта предполагает, наряду с деформацией молекул и их динамическим напряжением [17], и влияние катализатора на реакционную способность атомов контактируемой молекулы. Эти две стороны не противопоставляются, а являются разными проявлениями одной и той же сущности активации через контакт. В известном смысле о химическом характере взаимодействия при катализе говорил Менделеев, который писал: «Степень и даже срок пертурбаций или изменений движе-

ний будут зависеть от индивидуальностей тел касающихся, т. е. будут носить характер чисто химический» [18].

Полуконтактный катализ занимает промежуточное место между контактным, т. е. гетерогенным, катализом и гомогенной термической реакцией, поскольку молекулы одного реагента активируются катализатором, а другого — термически. Отсюда следует возрастающая роль подобного рода полуконтактных реакций с повышением температурной области химического процесса, не превышающей температуры реакций, идущих термически. Поскольку контактная реакция, как известно, идет с меньшей энергией активации, чем соответствующая термическая, энергия активации полуконтактной реакции должна быть больше, чем у контактной, но меньше, чем у термической.

Полуконтактный катализ как промежуточная форма существенно отличается от известных до сих пор других переходных форм, как катализ в пленках, расположенных на поверхности гетерогенного носителя (гетерогенный ионный катализ) [19], или гомогенный катализ под действием активного центра, зародившегося на поверхности и перешедшего далее в объем (гетерогенно-гомогенный катализ) [20].

Возвращаясь к рассмотрению первой из двух указанных выше (стр. 1026) особенностей изосинтеза, следует признать полуконтактный характер процессов гидрирования при изосинтезе. Это обстоятельство должно играть важную роль: им объясняется ряд экспериментальных фактов. Прежде всего полуконтактному гидрированию, повидимому, обязана чрезвычайно высокая температура изосинтеза — 450°, намного превышающая температурную область обычного синтеза на никелевых, кобальтовых (180—210°) и даже железных катализаторах (200—350°), а также высокое давление (300—600 атм), которое значительно выше давления синольного процесса (железный катализатор, 18—25 атм, 190—200°), оксосинтеза (кобальтовый катализатор, 150—200 атм, 190—200°), метанольного (окись цинка, 130 атм, 400—450°) и синтольного (железно-щелочной катализатор, 150 атм, 400—500°) процессов [5]. Полуконтактное гидрирование в изосинтезе должно вносить важные изменения в начальных стадиях процесса. Если на контактах с металлами VIII группы молекула окиси углерода путем двукратного гидрирования быстро переходит через группу CHOH в CH_2-радикал по уравнениям (1, 2) (стр. 1024), то на негидрирующем катализаторе изосинтеза вторая стадия гидрирования может пройти и не для всех групп CHOH, которые в данном случае образуются двояким образом:

$$\begin{array}{c} K \\ \vdots \\ O \\ \| \\ C \\ | \\ K \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} K \\ | \\ O \\ | \\ C \\ \diagup | \diagdown \\ K \end{array} \xrightarrow{H_2 \text{ (из объема)}} \begin{array}{c} K \\ \vdots \\ O-H \\ | \\ C-H \\ \diagup | \\ K \end{array} \qquad (10)$$

или

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ | \\ K \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} O- \\ | \\ C \\ \diagup | \diagdown \\ K \end{array} \xrightarrow{H_2 \text{ (из объема)}} \begin{array}{c} O-H \\ | \\ C \\ \diagup | \diagdown H \\ K \end{array} \qquad (11)$$

Разница между группой CHOH в уравнениях (10) и (11) заключается в том, что в первом она касается двух центров, а во втором — одного, так же, как соответствующие исходные молекулы CO. Медленное протекание гидрирования может привести к задержке на первой стадии и накоплению значительных концентраций групп CHOH на поверхности контакта наряду с группами CH_2. Последние образуются следующим образом из CHOH-групп:

$$\begin{array}{c} K \\ \vdots \\ O-H \\ | \\ C \\ \diagup | \diagdown H \\ K \end{array} \xrightarrow{H_2} \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ K \end{array} + H_2O \xleftarrow{H_2} \begin{array}{c} O-H \\ | \\ C \\ \diagup | \diagdown H \\ K \end{array} \quad (12)$$

Накопление на контакте групп CHOH имеет решающее значение для дальнейшего протекания реакции.

Рассмотрим, какого рода превращения может претерпевать группа CHOH; прежде всего — десорбцию с поверхности с изомеризацией в формальдегид. Это процесс мало вероятный. Далее — полуконтактное гидрирование с образованием группы CH_2, адсорбированной на поверхности, т. е. реакция (12).

Следует далее отметить особый вид гидрирования группы CHOH, который не имеет места при контактной активации водорода и который осуществляется, повидимому, только полуконтактным способом при условии связи группы CHOH с одним активным центром (ур. 11). В результате такой реакции присоединяется молекула водорода и получается метиловый спирт — один из наиболее важных побочных продуктов изосинтеза:

$$\begin{array}{c} O-H \\ | \\ C \\ \diagup | \diagdown \\ K \end{array} H + H_2 \rightarrow \begin{array}{c} CH_3OH \\ | \\ K \end{array} \quad (13)$$

Можно полагать, что совокупность процессов (11) и (13) и выражает механизм синтеза метанола из CO и H_2 на ZnO и родственных катализаторах.

Одной из важнейших реакций, в которую могут далее вступать группы CHOH, должна явиться сополимеризация их с метиленовыми радикалами или с цепями из метиленовых радикалов, т. е. равноправное участие наряду с CH_2-группами в образовании прямых цепей по реакциям, аналогичным реакциям (3) и (4). Здесь снова проявляется своеобразие изосинтеза по сравнению с обычным синтезом, так как в последнем наличие CHOH-группы в углеродной цепи является исключением и приводит к ничтожным следам кислородных соединений. Еще в 1946 г. для образования небольших количеств пропилового спирта при гидроконденсации окиси углерода с этиленом нами [3] приводилась следующая схема:

$$1)\ \begin{array}{cc} O & H \\ \| & | \\ C & H \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} O-H \\ | \\ C-H \end{array}$$

$$2)\ CH_2 = CH_2 + CHOH \xrightarrow{+H_2} CH_3CH_2CH_2OH \quad (14)$$

В случае изосинтеза участие групп CHOH в образовании углеродных цепей является уже не исключением, а правилом, Поскольку они являются двувалентными, к ним в конечном итоге присоединяются две группы R и R_1:

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ -C- \\ | \\ H \end{array} + R + R_1 \rightarrow R - \begin{array}{c} OH \\ | \\ C \\ | \\ H \end{array} - R_1 \quad (15)$$

Возможны следующие случаи:

1) Если $R = H$ и $R_1 = H$, конечным продуктом явится метиловый спирт. Этот случай уже рассмотрен выше.

2) При R = H и $R_1 = CH_2$ образуется

$$H-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CH_2. \qquad (16)$$

Конечным продуктом после гидрирования будет этиловый спирт (или высшие гомологи при $R_1 = CH_2 - CH_2 - CH_2$).

3) При $R = CH_2$ и $R_1 = CH_2$ образуется

$$-CH_2-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CH_2- \qquad (17)$$

4) При $R = CH_2$ и $R_1 = CHOH$ образуется

$$-CH_2-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CHOH- \qquad (18)$$

и т. д.

Все эти группы могут усложняться, так как R и R_1 могут быть цепями из метиленовых групп, причем в них могут входить группы CHOH. Учитывая полуконтактный характер гидрирования, т. е. взаимодействие целой молекулы H_2 (из объема), присоединение к группе CHOH сразу двух атомов водорода с образованием метилового спирта весьма вероятно, но присоединение к ней одного атома водорода и одной группы с углеродным атомом (случай 2) менее вероятно. Присоединение же двух углеродных групп опять весьма вероятно. Отсюда следует, что в углеродных цепях должен встречаться чаще вторичный и реже первичный гидроксил, что имеет, как увидим ниже, первостепенное значение для характера конечных продуктов изосинтеза. Первичный гидроксил появится, если к CHOH-группе присоединится другая CHOH-группа. Приведенные выше промежуточные образования могут вступать в дальнейшие реакции.

До сих пор в качестве единственного способа образования углеводородных цепей в синтезе углеводородов принималась полимеризация путем возникновения новых C — C-связей между CH_2-группами по схемам (3) и (4). Этот способ, несомненно, имеет место и в изосинтезе, но здесь он является не единственным.

Если обратиться к свойствам катализаторов этого процесса, то легко заметить, что, наряду с отсутствием гидрирующих свойств, обуславливающих полуконтактное гидрирование, они отличаются мощной дегидратирующей (Al_2O_3, ThO_2 и др.), а следовательно, и дегидратационно-конденсирующей способностью. Если первое свойство является, как мы видели, причиной возникновения вторичных гидроксилов в углеродных цепях, то второе свойство приводит к достройке цепей путем конденсации с выделением воды, причем с неминуемым возникновением третичных углеродных атомов (перекрестная конденсация) за счет гидроксила цепи и водорода метиленовой группы, или, что, вероятно, происходит реже, водорода цепи и гидроксила группы CHOH. Поэтому наиболее просто и часто должна возникнуть из образования 17 и метиленового радикала основа изобутана, одного из главных продуктов изосинтеза:

$$-CH_2-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{\boxed{OH\ \ H}-CH}{|}}{C}}-CH_2 \longrightarrow H_2O + CH_2-\overset{\overset{CH}{|}}{CH}-CH_2 \qquad (19)$$

Так же просто получается основа изобутилового спирта, наиболее важного кислородного соединения в изосинтезе, из образования (18) и метиленового радикала:

$$\begin{array}{l} \boxed{OH \quad H} - C - H \\ \quad | \\ CH_2 - CH - CHOH \end{array} \longrightarrow H_2O + \begin{array}{c} CH \\ | \\ CH_2 - CH - CHOH \end{array} \qquad (20)$$

Образование (19) может получиться частично и при конденсации цепи $—CH_2—CH_2—CH_2$ с CHOH-группой, однако при этом может одновременно идти присоединение и к крайним атомам углерода цепи. С некоторой вероятностью должно идти и образование цепей с четвертичным атомом углерода: из образования 17, одной CH_2- и одной CHOH-группы получится неопентильная группировка:

$$\begin{array}{l} \quad\ \boxed{OH \quad H} - C - H \\ \qquad | \\ -CH_2 - C - CH_2 - \\ \qquad | \\ \quad\ \boxed{H \quad OH} - C - H \end{array} \longrightarrow 2H_2O + \begin{array}{c} CH \\ | \\ CH_2 - C - CH_2 \\ | \\ CH \end{array} \qquad (21)$$

Дегидратационная конденсация, как и полуконтактное гидрирование, замедляется с понижением температуры. Поэтому снижение температуры до 375—400° при 300 атм приведет к появлению больших количеств кислородных соединений, почти исключительно спиртов [21]. Выход спиртов $C_1 — C_7$ составляет в этих условиях 40—50% всего жидкого продукта (не считая реакционной воды), причем выход метилового спирта колеблется между 15 и 30%, а изобутилового — между 3 и 28% от количества жидкого органического продукта.

При понижении температуры должна повышаться концентрация CHOH-группы и, следовательно, и гидроксильных групп в цепях, что делает более вероятным образование эфирных (простых) связей:

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ -CH - O \end{array}\boxed{H \qquad HO} - \begin{array}{c} R \\ | \\ CH - \end{array} \longrightarrow H_2O + \begin{array}{c} R \qquad\quad R \\ | \qquad\quad\ | \\ -CH - O - CH - \end{array} \qquad (22)$$

Действительно, на катализаторе 80% ThO_2 + 20% Al_2O_3 при 300 атм и 375° выход диметилового эфира составлял 66 г/м³ при выходе жидких углеводородов 12 г/м³, газообразных углеводородов 10 г/м³ и метилового спирта 7 г/м³ [10].

Весьма интересно отметить, что в этих условиях среднее содержание олефинов во фракции углеводородов с т. кип. до 150° достигало 76—91%, в то время как над этим же катализатором при том же давлении, но при температуре 425°, оно составляло во фракции до 195° только 34%, а в узкой фракции 175—195° — 62% по весу. Отсюда видно, что с повышением температуры реакции понижается содержание непредельных. Кроме того, оказывается, что с повышением температуры кипения фракций одного и того же продукта в них повышается содержание непредельных и одновременно понижается содержание разветвленных углеводородов. Все эти отношения резко отличаются от того, что наблюдается при обычном синтезе, в котором с повышением температуры, наоборот, повышается выход непредельных, а в одном и том же продукте вышекипящие фракции менее ненасыщены, чем нижекипящие.

Все эти факты хорошо объясняются с точки зрения всего изложенного выше. При обычном синтезе, при котором гидрирование происходит контактным образом, повышение температуры способствует ускорению процесса дегидрогенизации, вследствие чего повышается выход непредельных. Вышекипящие фракции десорбируются после нижекипящих, вследствие чего они успевают больше прогидрироваться. При изосинтезе повышение температуры повышает скорость полуконтактного гидрирования, что связано с термической активацией водорода, а это в свою очередь повышает выход предельных. Весьма интересна упомянутая выше связь между содержанием олефинов и разветвленных углеводородов при изосинтезе по фракциям: чем больше олефинов, тем меньше изосоединений. Это может быть объяснено тем, что в больших цепях преобладает дегидратация за счет гидроксила и водородного атома соседнего углерода. Это приводит к возникновению олефина и, вместе с тем, к потере возможности образования боковой цепи путем перекрестной конденсации с CH_2-радикалом. В небольших цепях, наоборот, затруднена дегидратация, что приводит, в конечном итоге, к дегидратационной конденсации с образованием разветвленной цепи.

Повышение давления до 1000 атм влияет в обратную сторону, по сравнению с температурой, что приводит к повышению выхода кислородных соединений. Отметим, что при давлении 1000 атм и 400° над ThO_2 выход одного $(CH_3)_2O$ составлял 200 г/м³. В этих условиях имеет, повидимому, место почти исключительное гидрирование CHOH-группы по схеме (13) с последующим эфирообразованием по схеме (22).

Обращает на себя внимание большое сходство в изменении характера конечных продуктов, в зависимости от температуры реакции в изосинтезе и синольном процессе (22). Продукты синольного процесса, идущего при 190—200° и под давлением 18—25 атм над Fe_2O_3 с добавкой 2,5% Al_2O_3 и 0,5% K_2O, содержат около 50% спиртов и 2—20% сложных эфиров. Остальную массу составляют в основном углеводороды. На этом же катализаторе и при этом же давлении, но при более высокой температуре в 300—325°, получаются главным образом углеводороды и только 5—10% спиртов. Железный катализатор синольного процесса обладает в отличие от катализатора изосинтеза гидрирующей способностью, однако значительно более слабой, чем кобальтовые и никелевые контакты обычного синтеза. Возможно, что, наряду с контактным гидрированием, в синольном процессе происходит и полуконтактное гидрирование. Этим может быть объяснен большой выход спиртов и его уменьшение с повышением температуры благодаря усилению гидрирования, с одной стороны, и дегидратации и дегидратационной конденсации — с другой. Несомненно последняя играет существенную роль в образовании углеводородов изостроения на железных катализаторах так же, как и на контактах изосинтеза, и никаких допущений об изомеризующих свойствах обоих родов контактов и образовании разветвленных углеводородов из первично образующихся углеводородов нормального строения не требуется.

Точно так же совершенно излишне допущение о промежуточном образовании спиртов в изосинтезе, как это принимают его авторы [21]. Последние считают, что из смеси CO и H_2 первично образуется формальдегид, который далее превращается в метиловый спирт. Из метилового спирта получается диметиловый эфир, а из последнего — этиловый спирт. Взаимодействием этилового и метилового спиртов образуются изопропиловый спирт или метилэтиловый эфир. Последний далее превращается в первичный пропиловый спирт. Пропиловый спирт при реакции с метиловым спиртом дает изобутиловый спирт, при реакции с этиловым — 2-метилбутанол-1, а при реакции с другой молекулой пропилового спирта — 2-метилпентанол-1. Вся эта схема превращения спиртов в простые эфиры, а последних — в спирты с тем же числом атомов углерода неубедительна и не объясняет основных особенностей изосинтеза. Нам представляется, что

изложенное нами представление об едином процессе, ведущем в зависимости от условий к спиртам, простым эфирам или углеводородам или к тем и другим, является более естественным и близким к истине.

Превращение диметилового эфира в углеводороды в условиях изосинтеза [10] не может служить доказательством того, что он является промежуточным продуктом в этом синтезе, как думают авторы изосинтеза [10, 2]. Напомним, что в условиях обычного синтеза над кобальтовым контактом удавалось получать углеводороды из метилового спирта, муравьиной кислоты [22] и кетена [23]. Однако эти данные не означали, что все эти соединения являются первичными продуктами синтеза.

ВЫВОДЫ

1. При синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода на негидрирующих окисных катализаторах (Al_2O_3, ThO_2), называемом изосинтезом, процессы гидрирования имеют характер полуконтактных реакций: молекулы окиси углерода активируются на поверхности контакта и во время реакции связаны с ним, а молекулы водорода активируются термически, реагируя из объема, не будучи связаны с контактом.
2. Высказано предположение, что полуконтактные реакции не ограничиваются изосинтезом и имеют более общий характер.
3. В полуконтактных реакциях атомы контактируемых молекул, вступающие в реакцию, необязательно должны быть связаны с поверхностью катализатора.
4. В изосинтезе группы CHOH участвуют наравне с CH_2-группами в образовании углеродных цепей.
5. Полуконтактное гидрирование в изосинтезе приводит к повышению концентрации CHOH-групп и возникновению гидроксильных групп при вторичных атомах углерода в углеродных цепях.
6. Изосоединения образуются путем каталитической конденсации с выделением воды (дегидратационной конденсации).
7. Обсужденный механизм хорошо объясняет своеобразие продуктов и другие экспериментальные особенности изосинтеза.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
10.XII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, Усп. хим. 20, 54 (1951).
2. Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 66 (1943).
3. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, ДАН 54, 35 (1946); Н. Д. Зелинский, ДАН 60, 235 (1948); Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 110 (1949); № 1, 98, № 4, 377, № 6, 647 (1950); № 6, 722 (1951); № 1, 145 (1952); Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 129 (1951).
4. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган, Ю. Б. Крюков, ДАН 67, 1029 (1949); 78, 275 (1951); И. Б. Рапопорт и М. М. Левкович, ДАН 84, 733 (1952).
5. Я. Т. Эйдус, Усп. хим. 19, 32 (1950).
6. S. Tsutsumi, Sci. pap. Inst. Phys.-Chem. Res. 36, 178 (1939).
7. Я. Т. Эйдус, ЖОХ 16, 872 (1946).
8. В. А. Каржавин, Усп. хим. 16, 328 (1947).
9. H. Pichler, K.-H. Ziesecke, Brennst.-Chem. 30, 13, 60, 81 (1949).
10. H. Pichler, K.-H. Ziesecke, E. Titzenthaler, Brennst.-Chem. 30, 333 (1949).
11. А. А. Баландин, Усп. хим. 4, 1004 (1935).
12. I. Langmuir, Trans. Farad. Soc. 17, 621 (1921); C. A. 16, 864 (1922).
13. М. И. Темкин и Е. А. Михайлова, Acta Phys. Chem. URSS 2, 9 (1925).
14. A. Farkas, L. Farkas, E. K. Rideal. Proc. Roy. Soc. 146, 630 (1934).
15. O. Beeck и др., Proc. Roy. Soc. 177, 62 (1940); Rev. Mod. Phys. 17, 61 (1945); 20, 127 (1948); K. J. Laidler, Disc. Farad. Soc. N. 8, 49 (1950).

16. А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, Изд. АН СССР, 1951, стр. 452.
17. Н. Д. Зелинский, Избранные труды, 2, стр. 10, 22, 24.
18. Д. И. Менделеев, ЖРХО 18, 8 (1886).
19. В. И. Гольданский, Н. Н. Семенов и Н. М. Чирков, ДАН 52, 777 (1946); ЖФХ 20, 1333 (1946); Н. М. Чирков и И. В. Верещинский, ДАН 67, 317 (1949).
20. М. В. Поляков и др., ЖФХ 4, 449 (1933); 5, 954, 966 (1934); 6, 306, 1241, 1246 (1935); 8, 559, 576, 584 (1936).
21. H. Pichler, K.—H. Ziesecke, B. Traeger, Brennst.-Chem. 31, 361 (1950).
22. H. H. Storch, Chem. Eng. Progr. 44, 469, 1948.
23. B. R. Warner, M. J. Derrig, C. W. Montgomery, J. Am. Chem. Soc. 68, 1615, 1946.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

Д. Н. КУРСАНОВ, В. Н. СЕТКИНА и О. Д. СТЕРЛИГОВ

О ВОДОРОДНОМ ОБМЕНЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Вопрос о реакционной способности насыщенных соединений и о влиянии на реакционную способность этих веществ их химического строения является весьма важным, однако недостаточно изученным вопросом органической химии. Насыщенные углеводороды представляют особо интересный объект исследования, так как в молекулах этих веществ взаимные влияния атомов не осложнены дополнительным воздействием гетероатомов и кратных связей. Среди химических реакций углеводородов весьма интересной является реакция изотопного обмена атомов водорода. Вследствие почти полной тождественности молекул исходного и полученного веществ эти реакции являются простейшими реакциями углеводородов и представляют особое значение для построения теории реакционной способности насыщенных органических соединений

Способность углеводородов к водородному обмену при действии кислот, в частности при действии обогащенной дейтерием серной кислоты, до последнего времени не подвергалась систематическому исследованию. Отдельные примеры, описанные в литературе, приводят к противоречивым выводам об обменоспособности насыщенных углеводородов [1]. Это побудило нас заняться систематическим изучением обменоспособности атомов водорода насыщенных органических соединений при действии на них кислот. Краткое сообщение о некоторых полученных нами данных, а также обсуждение механизма реакций водородного обмена насыщенных углеводородов было нами недавно опубликовано [2].

В настоящем сообщении более подробно описаны результаты наших исследований обменоспособности предельных углеводородов при действии на них обогащенной дейтерием серной кислотой. Опыты по изучению обменоспособности предельных углеводородов мы обычно проводили в следующих условиях: навеска обогащенной дейтерием серной кислоты (моногидрата), приготовленной взаимодействием равномолекулярных количеств серного ангидрида с обогащенной дейтерием водой, смешивалась с углеводородом и взбалтывалась при 20—25° в запаянных трубках на качалке, работавшей со скоростью 150—180 качаний в минуту. После окончания опыта углеводород отделялся, освобождался от следов серной кислоты промыванием 30%-ным раствором едкого кали и дестиллированной водой, сушился поташом и перегонялся над металлическим натрием.

Интересно отметить, что в опытах с обменоспособными углеводородами серная кислота приобретала вишнево-красную или красно-оранжевую окраску, которая при прибавлении воды в значительной мере исчезала. В некоторых опытах с обменоспособными углеводородами было замечено образование небольших количеств сернистого ангидрида. Перегнанный углеводород сжигался над раскаленной окисью меди в токе сухого воздуха. Плотность полученной воды после ее соответствующей очистки определялась поплавковым методом [3].

Мы провели исследование обменоспособности насыщенных углеводородов, углеродные скелеты которых имели различное строение. Так

была изучена реакция водородного обмена углеводородов с нормальным строением (н. гептан и н. додекан), углеводородов, содержащих третичный атом углерода (3-метилпентан и 3-метилгексан), углеводорода с четвертичным углеродным атомом (2,2-диметилгексан) и углеводородов, содержащих одновременно третичный и четвертичный углеродные атомы (2,2,3-триметилбутан и 2,2,4-триметилпентан).

Все использованные в наших опытах углеводороды были тщательно очищены перегонкой на колонках эффективностью в 40—75 теоретических тарелок и пропусканием через слой силикагеля. Константы исходных углеводородов, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Углеводород	Т. кип. в °C (давление в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
н. Гептан	98.2—98.3 (760)	1.38766	0.6837
н. Додекан	114.0—114.1 (27.5)	1.4221	0.7492
3-Метилпентан	63.4—63.5 (757)	1.37651	0.6644
3-Метилгексан	91.5 (745)	1.3887	0.6871
2,2-Диметилгексан	105.8—106.0 (745)	1.3937	0.6953
2,2,3-Триметилбутан	80.6—80.8 (760)	1.38921	0.6902
2,2,4-Триметилпентан	99.1—99.5 (760)	1.3915	0.6931

Результаты наших исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ опыта	Углеводород	Число молей: кислоты	Число молей: углеводорода	Продолжительность реакции в часах	Избыточная плотность воды сожжения углеводорода в γ: рассчитанная*: для 1 H	рассчитанная*: для всех H	найденная	Обмен в % от величины, вычисленной для обмена всех H
1	н. Гептан	0.045	0.023	1	—	3180	25	0.8
2	»	0,048	0,025	5	—	3069	34	1,1
3	»	0,050	0,018	10	—	4140	24	0,6
4	»	0,057	0,021	50	—	4112	70	1,7
5	н. Додекан	0,037	0,008	4	—	2336	28	1,2
6	3-Метилпентан	0,052	0,017	5	806	4348	4206	96,8
7	»	0.059	0.017	10	957	5106	4945	96.9
8	3-Метилгексан	0,052	0,022	11	799	3527	3392	96,2
9	2,2-Диметилгексан	0,051	0,029	4	—	3198	74	2,3
10	2,2,3-Триметилбутан	0.058	0.024	5	17042 (для 7H)	22272	16410	96.3 (от 7H)
11	»	0.052	0.022	10	16616 (для 7H)	21702	15170	91.3 (от 7H)
12	»	0,044	0,020	25	15776 (для 7H)	20116	20180	100
13	2,2,4-Триметилпентан	0.062	0.018	1	3454 (для 9H)	4461	478	10,7
14	»	0,069	0,018	2	3420 (для 9H)	4397	1293	29.4
15	»	0,070	0,021	3	3215 (для 9H)	4085	1685	41.2
16	»	0.059	0.018	14	3185 (для 9H)	4022	2463	60.0
17	»	0.035	0.017	12	14724 (для 9H)	17443	17660	99.6 (от 9H)
18	»	0.047	0.020	25	16221 (для 9H)	19604	18248	93.1

* При расчете коэффициент распределения принимался равным единице.

Приведенные данные свидетельствуют о резкой разнице в поведении углеводородов различного строения. Из табл. 2 видно, что углеводороды, молекулы которых имели только первичные, вторичные и четвертичные

атомы углерода, в реакцию водородного обмена практически не вступают (опыты 1, 2, 3, 4, 5, 9). В противоположность этому углеводороды, в молекуле которых присутствует хотя бы один третичный атом углерода, проявляют обменоспособность. Следует отметить, что в обменную реакцию вступают, повидимому, все атомы водорода молекулы (опыты 6, 7, 8), причем обменное равновесие устанавливается чрезвычайно легко (при комнатной температуре за несколько часов).

Углеводороды, содержащие одновременно третичные и четвертичные атомы углерода, также вступают в обменную реакцию и за довольно длительный срок обменивают все атомы водорода на дейтерий. Однако в условиях, когда 3-метилпентан и 3-метилгексан обменивают все атомы водорода на дейтерий (опыты 6, 7, 8), 2,2,3-триметилбутан обменивает на дейтерий лишь 7 из 16 атомов водорода (опыты 10, 11), а 2,2,4-триметилпентан обменивает 9 из 18 атомов водорода, что соответствует всем атомам водорода, расположенным до четвертичного углеродного атома (формулы 1 и 2):

$$\underset{(1)}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3}\quad \text{(7H)} \qquad\qquad \underset{(2)}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3}\quad \text{(9H)}$$

При бóльшей продолжительности опыта имеет место обмен на дейтерий всех атомов водорода 2,2,3-триметилбутана и 2,2,4-триметилпентана (опыты 12, 18), что, вероятно, связано с изомеризацией углеводородов в этих условиях. Изомеризация углеводородов такого рода под влиянием концентрированной серной кислоты была изучена недавно Комаревским и Разером [4]. Косвенным подтверждением изомеризации является изменение констант 2,2,4-триметилпентана при продолжительном контакте его с серной кислотой (см. описание опытов).

После того, как настоящая работа была выполнена, одновременно с нашей первой публикацией [2] в Журнале американского химического общества появилась статья Стивенсона, Вагнера, Бика и Отваса [5], также посвященная изучению водородного обмена насыщенных углеводородов при действии серной кислоты. Данные, полученные этими авторами, в основном согласуются с нашими и подтверждают высокую обменоспособность атомов водорода тех насыщенных углеводородов, молекулы которых имеют один или несколько третичных атомов водорода.

Следует отметить, что Стивенсон, Вагнер, Бик и Отвас пришли к отличному от нашего выводу относительно числа атомов водорода, участвующих в обменных реакциях углеводородов. Они утверждают, что в водородном обмене участвуют все атомы водорода, за исключением атомов водорода, связанных с третичными углеродами.

Отметим, что в опытах указанных авторов время контакта углеводородов с серной кислотой было значительно более коротким, чем в наших опытах, вследствие чего подавляющее большинство молекул успевало побывать в ионном состоянии не более одного раза. Эти условия существенно иные, нежели наши. Исследованные нами примеры не позволяют с полной строгостью сделать выбор между двумя указанными возможностями из-за близости величин избыточной плотности, вычисленных для обменного равновесия с участием всех или на единицу меньшего числа атомов водорода. Таким образом, вопрос о том, участвуют ли в обменном равновесии при условии длительного контакта с серной кислотой все водородные атомы углеводорода, требует дальнейшего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

1. н. Гептан и дейтеросерная кислота

Дейтеросерная кислота приготовлялась из серного ангидрида и воды, обогащенной окисью дейтерия. Таким способом были приготовлены безводные дейтеросерные кислоты (в отдельных случаях содержащие до 2% серного ангидрида) разной степени утяжеленности. н. Гептан, т. кип. 98,2—98,3° при 760 мм; d_4^{20} 0,6837 и n_D^{20} 1,38766, был приготовлен из эталонного н. гептана промывкой концентрированной серной кислотой, сушкой хлористым кальцием, перегонкой на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок и последующей очисткой на сорбционной силикагелевой колонке.

А. 2,30 г (0,023 мол.) н. гептана и 4,49 г (0,045 мол.) дейтеросерной кислоты (избыточной утяжеленностью 17000γ) перемешивались в запаянной трубке в продолжение часа. Перемешивание проводилось на качалке, работавшей со скоростью 150—180 качаний в минуту. Содержимое трубки разделялось в делительной воронке, углеводородный слой промывался 30%-ным раствором едкого кали, водой и затем сушился поташом и перегонялся над металлическим натрием. Далее, углеводород сжигался над раскаленной окисью меди. Вода, полученная при сжигании углеводорода, очищалась принятым в нашей лаборатории методом [3], после чего определялась ее избыточная плотность дензиометрическим способом. Найденная избыточная плотность воды сожжения н. гептана оказалась 25γ; рассчитанная для обмена всех 16 атомов водорода — 3180γ.

Б. 2,51 г (0,025 мол.) н. гептана и 4,69 г (0,048 мол.) дейтеросерной кислоты перемешивались в запаянной трубке в продолжение 5 час. Содержимое трубки после опыта обрабатывалось, как и в опыте «А». Найденная избыточная плотность воды сожжения н. гептана оказалась равной 34γ. Избыточная плотность, рассчитанная для случая обмена всех атомов водорода в н. гептане на дейтерий, составляет 3069γ.

В. 1,80 г (0,018 мол.) н. гептана и 4,95 г (0,050 мол.) дейтеросерной кислоты перемешивались в продолжение 10 час. Избыточная плотность воды сожжения н. гептана после опыта оказалась равной 24γ. Рассчитанная избыточная плотность для полного обмена всех атомов водорода составляет 4140γ.

Г. 2,05 г (0,021 мол) н. гептана и 5,59 г (0,057 мол.) дейтеросерной кислоты перемешивались 50 час. Найденная избыточная плотность воды сожжения н. гептана 70γ; рассчитанная для случая обмена всех атомов водорода — 4112 γ. Результаты опытов показывают, что н. гептан в водородный обмен с серной кислотой практически не вступает.

2. н. Додекан и дейтеросерная кислота

н. Додекан был получен из н. гексилового спирта превращением его в бромистый гексил и далее реакцией Вюрца — в н. додекан. Углеводород перегонялся в вакууме на колонке эффективностью в 75—80 теоретических тарелок и имел следующие константы: т. кип. 114,0—114,1° при 27,5 мм; d_4^{20} 0,7492; n_D^{20} 1,4221.

1, 27 г (0,008 мол.) н. додекана и 3,63 г (0,037 мол.) дымящей дейтеросерной кислоты, утяжеленностью 17000γ, перемешивались в запаянной трубке в течение 4 час. Константы углеводорода после опыта: т. кип. 115—115,5° при 32 мм; $n_D^{20,3}$ 1,4219; $d_4^{20,2}$ 0,7486. Избыточная плотность воды сожжения н. додекана оказалась 28γ, вместо требующейся по расчету в случае обмена всех атомов водорода 2346γ. Эти данные показывают, что н. додекан в приведенных условиях необменоспособен.

---

* Работа выполнена при участии лаборанта А. Н. Мартыновой.

3. 3-Метилпентан и дейтеросерная кислота

3-Метилпентан получался гидрированием в присутствии платинового катализатора [6] смеси олефинов, полученных при дегидратации 3-метилпентанола-3. 3-Метилпентан был перегнан на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок и имел следующие константы: т. кип. 63,4—63,5° при 757 мм; n_D^{20} 1,37651; d_4^{20} 0,6644.

А. 1,60 г (0,017 мол.) 3-метилпентана и 5,08 г (0,052 мол.) дейтеросерной кислоты, утяжеленностью 15350γ, перемешивались в течение 5 час. Константы углеводорода после опыта: т. кип. 60,5—61,5° при 756 мм; n_D^{20} 1,3748; d_4^{20} 0,6638. Изменение констант свидетельствует, что 3-метилпентан частично изомеризовался. Найденная избыточная плотность воды сожжения 3-метилпентана 4206γ, рассчитанная для случая обмена всех атомов водорода — 4348γ.

Б. 1,45 г (0,017 мол.) 3-метилпентана и 5,79 г (0,059 мол.) дейтеросерной кислоты, утяжеленностью 15350γ, перемешивались в запаянной трубке в течение 10 час. Константы углеводорода после опыта: n_D^{20} 1,3742; d_4^{20} 0,6640. Найденная избыточная плотность воды сожжения углеводорода 4945γ, рассчитанная для случая обмена всех атомов водорода — 5106γ. Оба опыта показывают, что 3-метилпентан вступает в водородный обмен с серной кислотой.

4. 3-Метилгексан и дейтеросерная кислота

3-Триметилгексан был получен превращением метилэтилкетона и бромистого пропила по реакции Гриньяра в 3-метилгексанол-3, который затем дегидратировался в 3-метилгексен. Последний гидрировался при атмосферном давлении и комнатной температуре в присутствии платинированного угля, активированного платинохлористоводородной кислотой [6]. 3-Метилгексан был перегнан на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок и имел следующие константы: т. кип. 91,5° при 745 мм; n_D^{20} 1,3887; d_4^{20} 0,6871.

А. 2,20 г (0,022 мол.) 3-метилгексана и 5,10 г (0,052 мол.) дымящей дейтеросерной кислоты, утяжеленностью 15500 γ, перемешивались в запаянной трубке в течение 11 час. Углеводород после опыта очищался обычным образом и имел константы: т. кип. 89,5—90° при 749 мм; n_D^{20} 1,3881; d_4^{20}0,6883. Избыточная плотность воды сожжения 3-метилгексана оказалась 3392γ, вместо требующейся по расчету для обмена всех атомов водорода 3527γ.

Б. 4,14 г (0,041 мол.) 3-метилгексана и 4,36 г (0,044 мол.) дейтеросерной кислоты, утяжеленностью 110520 γ, нагревались в запаянной трубке, при 119—120°, в продолжение 23 час. Избыточная плотность воды сожжения углеводорода оказалась 3600γ вместо 12850γ, требующейся по расчету для случая обмена всех атомов водорода. Приведенные данные указывают на обменоспособность 3-метилгексана.

5. 2,2-Диметилгексан и дейтеросерная кислота

2,2-Диметилгексан получался превращением третичного бутилмагнийхлорида и масляного альдегида по реакции Гриньяра в 2,2-диметилгексанол-3. Последний ацетилировался хлористым ацетилом в присутствии углекислого бария, а полученный ацетат 2,2-диметилгексанола-3 подвергался пиролизу при 450°. Выделенный из продуктов пиролиза 2,2-диметилгексен-3 гидрировался в присутствии платинового катализатора [6]. 2,2-Диметилгексан перегонялся на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок и имел константы: т. кип. 105,8—106,0° при 745 мм; d_4^{20} 0,6953; n_D^{20} 1,3937.

А. 3,25 г (0,029 мол.) 2,2-диметилгексана и 5,85 г (0,051 мол.) дейтеросерной кислоты, утяжеленностью 17000γ, перемешивались в течение 4 час. Константы углеводорода после опыта: т. кип. 105,5° при 745,5 мм; n_D^{20} 1,3937; d_4^{20} 0,6953. Найденная избыточная плотность воды сожжения 2,2-диметилгексана 74γ, рассчитанная для обмена всех атомов водорода — 3198γ.

Б. 3,45 г (0,030 мол.) 2,2-диметилгексана и 6,74 г (0,067 мол.) дейтеросерной кислоты, утяжеленностью 92000γ, нагревались в запаянной трубке в продолжение 5 час. при 130° и 17,5 час. при 145—150°. Углеводород после опыта очищался обычным образом. Плотность воды сожжения 2,2-диметилгексана соответствовала стандартной воде. Из опытов следует, что 2,2-диметилгексан, не имеющий третичных атомов углерода, вместе с тем не проявляет обменоспособности.

6. 2,2,3-Триметилбутан и дейтеросерная кислота

2,2,3-Триметилбутан получался превращением пинаколина и бромистого метила реакцией Гриньяра в пентаметилэтанол. Последний дегидратировался в 2,2,3-триметилбутен-3 и далее гидрировался под давлением при 160—170° в присутствии никелевого катализатора. 2,2,3-Триметилбутан перегонялся и очищался на сорбционной силикагелевой колонке. Констатны 2,2,3-триметилбутана: т. кип. 80,6—80,8° при 760 мм; d_4^{20} 0,6902; n_D^{20} 1,38921.

А. 2,35 г (0,024 мол.) 2,2,3-триметилбутана и 5,82 г (0,058 мол.) дейтеросерной кислоты, утяжеленностью 94000 γ, перемешивались в течение 5 час. Углеводород после опыта очищался обычным образом и имел следующие константы: т. кип. 79,5—80,5° при 760 мм; d_4^{20} 0,7074; n_D^{20} 1,3882. Найденная избыточная плотность воды сожжения 2,2,3-триметилбутана 16410γ, рассчитанная для случая обмена всех атомов водорода — 22272γ и для обмена 7 атомов водорода (расположенных до барьера четвертичного атома углеводорода) — 17042γ.

Б. 2,20 г (0,022 мол.) 2,2,3-триметилбутана и 5,22 г (0,052 мол.) дейтеросерной кислоты, утяжеленностью 94000γ, перемешивались в течение 10 час. Константы углеводорода после опыта: d_4^{20} 0,7072; n_D^{20} 1,3883; избыточная плотность воды сожжения углеводорода 15170 γ, рассчитанная для случая обмена 7 атомов водорода — 16616γ, для обмена всех атомов водорода — 21502γ.

В. 2,02 г (0,020 мол.) 2,2,3-триметилбутана и 4,40 г (0,044 мол.) дейтеросерной кислоты (94000γ) перемешивались в течение 25 час. Константы углеводорода после опыта: т. кип. 79,5—80° при 760 мм; d_4^{20} 0,7114; n_D^{20} 1,3880. Избыточная плотность воды сожжения углеводорода 20180γ, рассчитанная для случая обмена 7 атомов водорода — 15776γ рассчитанная для обмена всех атомов водорода — 20116γ. Опыты показывают, что первые семь атомов водорода вступают в водородный обмен легче последующих.

7. 2,2,4-Триметилпентан и дейтеросерная кислота

2,2,4-Триметилпентан, полученный из эталонного изооктана перегонкой на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок и последующей очисткой на силикагелевой колонке, имел константы: т. кип. 99,6—99,7° при 760 мм; d_4^{20} 0,6908; n_D^{20} 1,3914.

А. 1,72 г (0015 мол.) 2,2,4-триметилпентана и 10,27 г (0,104 мол.) дымящей дейтеросерной кислоты, утяжеленностью 17000γ, перемешивались 2,5 часа. Углеводород заметно растворился в серной кислоте, причем сернокислотный слой окрасился в интенсивный красно-оранжевый цвет. Очищенный обычным образом 2,2,4-триметилпентан сжигался. Найден-

ная избыточная плотность воды сожжения 2,2,4-триметилпентана 7590γ, рассчитанная для обмена всех атомов водорода — 7390γ.

Б. 2,04 г (0,018 мол.) 2,2,4-триметилпентана (т. кип. 99,1—99,5° при 760 мм; d_4^{20} 0,6931; n_D^{20} 1,3915) и 6,10 г (0,062 мол.) дейтеросерной кислоты, утяжеленностью 15300γ, перемешивались в течение 1 часа. Углеводород после опыта имел т. кип. 98,5—99°; n_D^{20} 1,3915; d_4^{20} 0,6923. Избыточная плотность воды сожжения 2,2,4-триметилпентана 478γ, рассчитанная для обмена 9 атомов водорода — 3454γ, для обмена всех 18 атомов водорода — 4461γ.

В. 2,09 г (0,018 мол.) 2,2,4-триметилпентана и 6,67 г (0,069 мол.) дейтеросерной кислоты перемешивались 2 часа. Углеводород после опыта имел т. кип. 97,5—100° при 760 мм; d_4^{20} 0,6936; n_D^{20} 1,3913. Избыточная плотность воды сожжения 2,2,4-триметилпентана 1293γ, рассчитанная при обмене 9 атомов водорода — 3420γ и при обмене всех атомов водорода — 4397γ.

Г. 2,37 г (0,021 мол.) 2,2,4-триметилпентана и 6,86 г (0,070 мол.) дейтеросерной кислоты перемешивались в течение 3 час. После опыта углеводород имел т. кип. 97—104° при 760 мм; d_4^{20} 0,6914; n_D^{20} 1,3912. Избыточная плотность воды сожжения 2,2,4-триметилпентана 1685γ; рассчитанная для обмена 9 атомов водорода — 3215γ, для всех атомов водорода — 4085γ.

Д. 2,03 г (0,018 мол.) 2,2,4-триметилпентана и 5,79 г (0,059 мол.) дейтеросерной кислоты перемешивались в течение 14 час. Константы углеводорода после опыта: т. кип. 96,5—104°; d_4^{20} 0,6948; n_D^{20} 1,3937. Найденная избыточная плотность воды сожжения углеводорода 2463γ, рассчитанная для обмена 9 атомов водорода — 3185γ и для обмена всех атомов водорода — 4022γ.

Е. 1,94 г (0,017 мол.) 2,2,4-триметилпентана и 3,49 г (0,035 мол.) дейтеросерной кислоты, утяжеленностью 94000γ, перемешивались в течение 12 час. Константы углеводорода после опыта: т. кип. 97—108°; d_4^{20} 0,7148; n_D^{20} 1,3954. Найденная избыточная плотность воды сожжения 14660γ, рассчитанная для обмена 9 атомов водорода — 14724γ и для обмена всех 18 атомов водорода — 17443γ.

Ж. 2,24 г (0,020 мол.) 2,2,4-триметилпентана и 4,66 г (0,047 мол.) дейтеросерной кислоты (94000γ) перемешивались в течение 25 час. Константы углеводорода после опыта: т. кип. 97—115°; d_4^{20} 0,7225; n_D^{20} 1,3965. Избыточная плотность воды сожжения 18248γ, рассчитанная для обмена 9 атомов водорода — 16221γ и для обмена всех атомов водорода — 19604γ.

На основании опытов по обмену 2,2,4-триметилпентана следует, что одновременно с обменом атомов водорода на дейтерий имеет место изомеризация 2,2,4-триметилпентана. Приведенные данные, так же как и данные предыдущего опыта, подтверждают, что атомы водорода, находящиеся по одну сторону от четвертичного углерода (именно со стороны третичного углерода), вступают в водородный обмен легче прочих атомов водорода.

Выражаем глубокую благодарность за предоставление для наших исследований н.додекана и 3-метилгексана — А. Л. Либерману и 2,2,3-триметилбутана — А. П. Мещерякову.

ВЫВОДЫ

1. Исследована обменоспособность атомов водорода насыщенных ациклических углеводородов при взаимодействии с дейтеросерной кислотой — н.гептана, н.додекана, 3-метилпентана, 3-метилгексана, 2,2-диметилгексана, 2,2,3-триметилбутана и 2,2,4-триметилпентана.

2. Установлено, что в обменную реакцию с дейтеросерной кислотой

вступают лишь такие углеводороды, которые содержат в своем составе третичный атом углерода, причем обменное равновесие достигается при 20—25° за несколько часов.

3. Установлено, что атомы водорода в насыщенных ациклических углеводородах, имеющих третичные атомы углерода, обладают высокой подвижностью и способны обмениваться на дейтерий при контакте с дейтеросерной кислотой.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
22.XI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Ingold, C. Raisin, C. Wilson, J. Chem. Soc., 1643 (1936); R. Burwell, jr. a. G. Gordon, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3128 (1948); G. Gordon a. R. Burwell, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2355 (1949).
2. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, О. Д. Стерлигов и А. Л. Либерман, ДАН **85**, 1045 (1952).
3. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, К. А. Печерская и З. Н. Парнес, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 592 (1949).
4. W. J. Komarewsky a. W. Ruther, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5501 (1950).
5. D. P. Stevenson, C. D. Wagner, O. Beek a. Y. W. Otvos, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3269 (1952).
6. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, М. И. Розенгарт и О. Д. Стерлигов, ДАН **71**, 477 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Н. А. ГЕРШТЕЙН

К ПРЕВРАЩЕНИЯМ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

СИНТЕЗ ГАЛОИДАЦЕТАЛЕЙ НА БАЗЕ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Настоящее сообщение является продолжением начатого исследования по присоединению галоидгидринов к винилалкиловым эфирам [1]. Реакция протекает по следующей схеме:

$$CH_2{=}CH{-}OR + HOCH_2CH_2Cl \rightarrow CH_3CH(OR)OCH_2CH_2Cl.$$

Целью исследования было изучить влияние галоидзамещенных радикалов на склонность смешанных галоидалкилалкилацеталей к диспропорционированию, отмеченному нами ранее на смешанных диалкилацеталях [2, 3]. Наряду с этим наличие галоида в указанных соединениях может представлять и самостоятельный интерес для перехода к ряду других соединений, путем замещения последнего на другие функциональные группы [4].

Синтез β-хлорэтилалкилацеталей был разработан и описан нами ранее на двух примерах [1]. Этим методом, чрезвычайно простым, протекающим в отсутствие катализаторов, мы воспользовались для синтеза пяти новых гомологов. Исходными веществами служили винилалкиловые эфиры и этиленхлоргидрин. Винилалкиловые эфиры получались по методу Фаворского и Шостаковского [5] и очищались по методике, разработанной в нашей лаборатории [6]. Этиленхлоргидрин очищался многократной перегонкой. В табл. 1 приведены физические константы исходных веществ.

Таблица 1

Физические константы исходных веществ

Формула вещества	Т. кип. в °С (давление в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}
$CH_2{=}CH{-}O{-}CH_3$	5 (744)	0,7725 (0°)	1,3730 (0°)
$CH_2{=}CH{-}OC_3H_7$	64—65 (760)	0,7678	1,3922
$CH_2{=}CH{-}OC_3H_7$-изо	55—56 (760)	0,7518	1,3858
$CH_2{=}CH{-}OC_4H_9$-изо	82—83 (760)	0,7680	1,3960
$CH_2{=}CH{-}OC_5H_{11}$-изо	110—112 (760)	0,7822	1,4098
$HOCH_2CH_2Cl$	127,6—128 (760)	—	1,4407

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Условия синтеза подробно описаны в предыдущем сообщении [1]. Для метилвинилового эфира, ввиду его низкой температуры кипения (5°), потребовались некоторые изменения, которые здесь излагаются.

* В экспериментальной части принимал участие А. К. Горбань.

Таблица 2

Синтетические данные получения ацеталей

№ опыта	Формула исходного винилового эфира	Количество в г-мол.	Формула исходного спирта	Количество в г-мол.	Формула ацеталей		Выход в % от теоретич. на этиленхлоргидрин		
					искомых	симметричных	искомых	симметричных	общий
1	$CH_2{=}CH{-}O{-}CH_3$	1	$HOCH_2CH_2Cl$	1	$CH_3CH(OCH_3)OCH_2CH_2Cl$	$CH_3CH(OCH_3)_2$ $CH_3CH(OCH_2CH_2Cl)_2$	61	9,6	70,6
2	$CH_2{=}CH{-}OC_3H_7$-н.	1,39	$HOCH_2CH_2Cl$	1,39	$CH_3CH(OC_3H_7$-н.$)OCH_2CH_2Cl$	$CH_3CH(OC_3H_7$-н.$)_2$ $CH_3CH(OCH_2CH_2Cl)_2$	66,8	7,85	74,7
3	$CH_2{=}CH{-}OC_3H_7$-изо	1,5	$HOCH_2CH_2Cl$	1,5	$CH_3CH(OC_3H_7$-изо$)OCH_2CH_2Cl$	$CH_3CH(OC_3H_7$-изо$)_2$ $CH_3CH(OCH_2CH_2Cl)_2$	64,8	10,02 15,70	90,52
4	$CH_2{=}CH{-}OC_4H_9$-изо	1	$HOCH_2CH_2Cl$	1	$CH_3CH(OC_4H_9$-изо$)OCH_2CH_2Cl$	$CH_3CH(OC_4H_9$-изо$)_2$ $CH_3CH(OCH_2CH_2Cl)_2$	77,6	8,6	86,2
5	$CH_2{=}CH{-}OC_5H_{11}$	0,23	$HOCH_2CH_2Cl$	0,23	$CH_3CH(OC_5H_{11}$-изо$)OCH_2CH_2Cl$	$CH_3CH(OC_5H_{11}$-изо$)_2$ $CH_3CH(OCH_2CH_2Cl)_2$	93,2	—	93,2

Примечание. При синтезе малых количеств веществ (опыт 5) диспропорционирование почти не имеет места. Это объясняется менее длительным нагреванием в процессе перегонки.

Таблица 3

Характеристика полученных соединений

Формула вещества	Т. кип. в °C (давление в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Элементарный анализ					
						C в %		H в %		Cl в %	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$CH_3CH(OCH_3)OCH_2CH_2Cl$	52—52,9 (16)	1,0541	1,4211	33,35	33,44	43,21 42,95	43,33	8,11 8,04	8,00	25,76 25,5	25,58
$CH_3CH(OC_3H_7\text{-н.})OCH_2CH_2Cl$	55—57 (9)	0,9969	1,4232	42,79	42,68	50,93 51,07	50,45	9,53 9,18	9,07	21,26 21,20	21,28
$CH_3CH(OC_3H_7\text{-изо})OCH_2CH_2Cl$	42,5—44 (2)	0,9948	1,4218	42,55	42,68	50,40 50,36	50,45	8,84 8,96	9,07	20,96 21,10	21,28
$CH_3CH(OC_4H_9\text{-изо})OCH_2CH_2Cl$	68—69 (7)	0,9796	1,4245	47,11	47,30	53,42 53,18	53,18	9,08 9,17	9,48	19,09 19,01	19,63
$CH_3CH(OC_5H_{11}\text{-изо})OCH_2CH_2Cl$	60—63 (1,5)	0,9672	1,4312	52,12	51,92	55,61 55,67	55,52	9,92 9,96	9,84	18,29 18,42	18,21
$CH_3CH(OCH_2CH_2Cl)_2$	105,5—106 (12,5)	1,1793	1,4529	42,87	42,93	38,20 38,33	38,52	6,72 6,74	6,47	—	—
$CH_3CH(OC_3H_7\text{-изо})_2$	125,5—127,5 (360)	0,8158	1,3900	42,50	42,43	65,17 65,35	65,71	12,67 12,49	12,41	—	—

Опыт синтеза метил-β-хлорэтилацеталя проводился в трехгорлоі колбе, снабженной обратным холодильником, ртутным затвором с меха нической мешалкой и термометром. В колбу помещалось 80 г этиленхлор гидрина (1 г-мол.), который охлаждался в бане со смесью льда и соли до —8—10°. При этой температуре сразу через боковой тубус добавлялос 58 г (1 г-мол.) винилметилового эфира, охлажденного предварительно д той же температуры погружением ампулы с эфиром в ту же баню. Тем пература реакционной смеси быстро поднялась до +41° и вскоре стал снижаться. Перемешивание продолжалось в течение 2 час. и затем реак ционная смесь была оставлена на ночь при комнатной температуре. Про дукты реакции подвергались разгонке в вакууме. Получено 80,5 г метил-β хлорэтилацеталя с т. кип. 52,0—52,9° при 16 мм. Выход 61% от теорети ческого.

Данные синтезов ацеталей приводятся в табл. 2, физические константы — в табл. 3.

Строение полученных ацеталей доказывалось гидролизом 2%-ної серной кислотой [7]. Схема реакции такова:

$$CH_3CH\begin{matrix} OR \\ OCH_2CH_2Cl \end{matrix} + HOH \xrightarrow[\text{2\%-ная}]{H_2SO_4} CH_3CHO + ROH + HOCH_2CH_2Cl.$$

Выделяющийся ацетальдегид связывался бисульфитом натрия (0,2 N), избыток которого оттитровывался 0,1 N раствором иода. Расчет производился по формуле:

$$\%\ \text{ацеталя} = \frac{K\,(a - b)\,M}{\text{навеска} \cdot 200},$$

где K — поправка; a — количество миллилитров иода, израсходованное на глухой опыт; b — количество миллилитров иода, израсходованное на титрование избытка бисульфита; M — молекулярный вес ацеталя В табл. 4 даны результаты гидролиза.

Таблица 4

Гидролиз с количественным определением ацеталей по CH_3CHO

Формула вещества	Навеска в г	Количество 0,1 N J_2, соотв. связавшемуся бисульфиту, в мл	Найдено CH_3CHO в % от теоретического	Поправка 0,1 N J_2
$CH_3CH(OCH_3)OCH_2CH_2Cl$	0,1931 0,1529 0,1481	27,6 22 21,3	98 98,7 98,6	0,9899
$CH_3CH(OC_3H_7$-н.$)OCH_2CH_2Cl$	0,1436 0,2358	13,6 17,3	98 99,1	0,98692
$CH_3CH(OC_3H_7$-изо$)OCH_2CH_2Cl$	0,1976 0,2040	23,85 24,45	99,3 99,8	0,98692
$CH_3CH(OC_4H_9$-изо$)OCH_2CH_2Cl$	0,2862 0,1328	31,9 14,8	99,4	0,98692
$CH_3CH(OC_5H_{11}$-изо$)OCH_2CH_2Cl$	0,1316 0,1637	13,6 16,8	99,3 98,6	0,98692

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция присоединения этиленхлоргидрина к винилалкиловым эфирам.

2. Показано, что реакция протекает чрезвычайно просто — смешением эквимолекулярных количеств компонентов и сопровождается экзотермическим эффектом.

3. Получено пять новых β-хлорэтилалкилацеталей: метил-β-хлорэтилацеталь, н.пропил-β-хлорэтилацеталь, изопропил-β-хлорэтилацеталь, изобутил-β-хлорэтилацеталь, изоамил-β-хлорэтилацеталь.

4. Указанные ацетали, как и другие смешанные ацетали, также способны к реакциям диспропорционирования с образованием двух симметричных диалкил- и ди-β-хлорэтилацеталей.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
25.VIII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн и А. К. Горбань, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 212 (1949).
2. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, ЖОХ 16, 937 (1946).
3. Н. А. Герштейн и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 18, 451 (1948).
4. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 172 (1952).
5. А. Е. Фаворский и М. Ф. Шостаковский, Авторское свид. № 59308 от 31. III. 1940.
6. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, ЖОХ 17, 1129 (1947).
7. Н. А. Герштейн и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 18, 1989 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и А. М. ХОМУТОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 1. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ВИНИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Среди многочисленных способов получения высокомолекулярных соединений особое место занимает реакция сополимеризации. Последняя является весьма ценным синтетическим методом, позволяющим получить высокомолекулярные соединения с самыми разнообразными свойствами. В этой реакции могут применяться различные исходные непредельные соединения. Путем изменения соотношения исходных компонентов и условий сополимеризации получаются высокомолекулярные соединения, отличающиеся по своему составу, строению и свойствам.

Простейший случай сополимеризации имеет место при взаимодействии двух исходных непредельных соединений с образованием макромолекулы с различными чередующимися звеньями:

$$n\,(CH_2{=}CHOR) + m\,(CH_2{=}CHOR_1) \rightarrow \cdots - CH_2 - \underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle OR_1}{\underset{|}{CH}} - \cdots \qquad (I)$$

Однако такое регулярное строение сополимеров встречается как исключение.

Сказанное убедительно показано на примере сополимеризации соединений одного и того же гомологического ряда [1]. При этом установлено, что образование сополимера и его состав зависят от активности исходных мономеров.

Отдавая должное методу сополимеризации в самом широком смысле, мы считаем, что синтетические методы получения высокомолекулярных соединений могут быть еще более расширены, если использовать для этой цели не только кратные связи, но и функциональные группы исходных соединений, например: OH, COOH, NH_2, SH и т. п. В соответствии со сказанным мы и предприняли исследования в области сополимеризации соединений следующего общего строения:

$$CH_2{=}C(CH_3)COOH; \quad CH_2{=}CHOAlk; \; CH_2{=}CHOAr;$$

$$CH_2{=}CHOCH_2CH_2NH_2 \; (2); \quad CH_2{=}CHOCH_2CH_2OH \; (3) \text{ и т. п.}$$

Как известно из литературных данных [4, 5], при взаимодействии непредельных соединений, содержащих функциональные группы или не имеющих таковых, протекает ряд конкурирующих реакций. Среди последних наиболее ярко выражены процессы полимеризации и сополимеризации, обусловленные участием кратных связей [6]:

$$n\left(CH_2 = \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{C}}}}\right) + m\,(CH_2 = CHC_6H_5) \rightarrow$$

$$\rightarrow \cdots - \left[-CH_2 - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{C}}}} - \right]_{n_1} - \left[-CH_2 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - \right]_{m_1} - \cdots \qquad (II)$$

Из других видов взаимодействия непредельных веществ необходимо указать на реакции, в которых участвуют и кратные связи и функциональные группы. В этих случаях могут протекать реакции таким путем, что сначала образуется продукт присоединения [7], например алкоксиэтилиденметакрилат:

$$CH_2{=}C(CH_3)(COOH) + CH_2{=}CHOC_4H_9 \rightarrow CH_2{=}C(CH_3){-}COOCH(CH_3)OC_4H_9 \qquad (III)$$

И далее протекают следующие процессы:

а) полимеризации:

$$n\,CH_2{=}C(CH_3){-}COOCH(CH_3)OC_4H_9 \rightarrow \cdots{-}CH_2{-}\underset{COOCH(CH_3)OC_4H_9}{C(CH_3)}{-}\!\!-\!\!-\!\!-{-}CH_2{-}\underset{COOCH(CH_3)OC_4H_9}{C(CH_3)}{-}\cdots \qquad (IV)$$

б) сополимеризации исходных и вновь образовавшихся соединений:

$$\cdots{-}CH_2{-}\underset{COOH}{C(CH_3)}{-}\cdots{-}CH_2{-}\underset{OC_4H_9}{CH}{-}\cdots{-}CH_2{-}\underset{COOCH(CH_3)OC_4H_9}{C(CH_3)}{-}\cdots \qquad (V)$$

Из сказанного ясно, что овладение перечисленными реакциями весьма расширяет синтетические методы превращений непредельных соединений.

Таким образом, синтез высокомолекулярных соединений существенно дополняется реакциями, основанными на участии не только кратных связей, но и функциональных групп. Этот метод позволяет получать конечные высокомолекулярные продукты с разнообразным строением. Указанный метод, связанный с использованием функциональных групп, может быть распространен не только на исходные мономеры, но и на высокомолекулярные соединения. Это можно пояснить на примере полиметакриловой кислоты и винилалкиловых эфиров. В этом случае реакция может протекать по следующей схеме.

$$\cdots{-}CH_2{-}\underset{COOH}{C(CH_3)}{-}CH_2{-}\underset{COOH}{CH(CH_3)}{-}\cdots + n\,(CH_2{=}CHOC_4H_9) \rightarrow$$

$$\rightarrow \cdots{-}CH_2{-}\underset{COOCH(CH_3)OC_4H_9}{C(CH_3)}{-}\!\!-\!\!-\!\!-{-}CH_2{-}\underset{COOCH(CH_3)OC_4H_9}{C(CH_3)}{-}\cdots \qquad (VI)$$

Перечисленные примеры позволяют значительно шире и глубже рассматривать процессы, имеющие место при взаимодействии соединений, одновременно обладающих кратными связями и функциональными группами. Сказанное можно пояснить следующими схемами:

1) Полимеризация исходных мономеров:

$$\cdots{-}CH_2{-}\underset{COOH}{C(CH_3)}{-}CH_2{-}\underset{COOH}{C(CH_3)}{-}\cdots \text{ и } \cdots{-}CH_2{-}\underset{OC_4H_9}{CH}{-}CH_2{-}\underset{OC_4H_9}{CH}{-}\cdots \qquad (VII\ и\ VIII)$$

2) Сополимеризация исходных мономеров:

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & CH_3 & & & & & \\
 & | & & & & & \\
-CH_2- & C & -\cdots- & CH_2- & CH & -\cdots & \\
 & | & & & | & & \\
 & COOH & & & OC_4H_9 & &
\end{array} \qquad (IX)
$$

3) Образование ацилалей и их полимеризация (III и IV).

4) Сополимеризация метакриловой кислоты с ацилалем:

$$
\begin{array}{cccccc}
 & CH_3 & & & CH_3 & \\
 & | & & & | & \\
\cdots-CH_2- & C & -\cdots-CH_2- & & C & -\cdots \\
 & | & & & | \quad CH_3 & \\
 & COOH & & & | \quad\ \ | & \\
 & & & & COOCHOC_4H_9 &
\end{array} \qquad (X)
$$

5) Сополимеризация винилалкилового эфира с ацилалем:

$$
\begin{array}{cccccc}
 & & & & CH_3 & \\
 & & & & | & \\
\cdots-CH_2- & CH & -\cdots-CH_2- & & C & -\cdots \\
 & | & & & | \quad CH_3 & \\
 & OC_4H_9 & & & | \quad\ \ | & \\
 & & & & COOCHOC_4H_9 &
\end{array} \qquad (XI)
$$

6) Сополимеризация исходных мономеров и ацилаля (V).

7) Присоединение винилалкилового эфира к карбоксильной группе полимера или сополимера (VI).

Взаимодействие метакриловой кислоты и простых виниловых эфиров является удобной реакцией для получения высокомолекулярных соединений с различным количеством COOH.

Состав и строение сополимеров метакриловой кислоты и винилалкиловых эфиров, а также ацилалей доказано элементарным микроанализом, титрованием свободных карбоксильных групп, гидролизом и установлением их растворимости. Состав сополимеров приведен в табл. 1.

Таблица 1

Аналитические данные о сополимерах

Мономеры	Количество молей	Количество		Звенья кислоты и эфира в сополимере		Всего определено карбоксильных групп в %
		C в %	H в %	в вес. %	в мол. %	
$CH_2{=}C(CH_3)COOH$	3	57,25	7,51	86,7	83,7	87,48
$CH_2{=}CHOC_2H_5$	1			13,3	16,3	
$CH_2{=}C(CH_3)COOH$	1	57,83	7,57	81,2	79,94	80,89
$CH_2{=}CHOC_2H_5$	1			18,8	20,06	
$CH_2{=}C(CH_3)COOH$	1	60,50	8,34	55,8	51,37	69.78
$CH_2{=}CHOC_2H_5$	3			44,2	48,63	
$CH_2{=}C(CH_3)COOH$	3	58,64	7,37	82,5	84,57	83,86
$CH_2{=}CHOC_4H_9$	1			17,5	15,43	
$CH_2{=}C(CH_3)COOH$	1	59,60	7,33	76,6	79,20	76,04
$CH_2{=}CHOC_4H_9$	1			23,4	20,80	
$CH_2{=}C(CH_3)COOH$	1	59,65	8,31	76,3	78,92	70,02
$CH_2{=}CHOC_4H_9$	3			23,7	21,08	

Из табл. 1 видно, что с увеличением количества винилалкилового эфира содержание углерода в сополимере повышается. Зависимость между соотношением исходных компонентов и составом образцов сополимеров особенно наглядно видна в случае применения для реакции 1 мол. метакриловой кислоты и 3 мол. винилэтилового эфира. В этом случае имеет место самое большое обогащение сополимера алкоксильными группами. Сополимеры, образовавшиеся в процессе полимеризации разных молярных количеств метакриловой кислоты и винилбутилового эфира, содержат бутоксильных групп меньше при соотношении, указанном выше для винилэтилового эфира. Это является основанием для суждения о различной активности винилэтилового и винилбутилового эфиров. В этой же связи находятся результаты определения содержания метакриловой кислоты в сополимере.

Из табл. 1 следует, что данные титрования карбоксильных групп и расчетный состав сополимера по элементарному анализу дают удовлетворительную сходимость. Исключение представляют сополимеры, полученные при молярном соотношении метакриловой кислоты — винилалкиловых эфиров — 1 : 3. Это обстоятельство можно объяснить тем, что в этом случае количество карбоксильных групп в сополимере уменьшено или вследствие их присоединения к винилалкиловым эфирам или же вследствие того, что они сначала реагировали с винилалкиловыми эфирами, а потом вступали в сополимеризацию уже как ацилали; в обоих случаях строение конечных сополимеров будет одно и то же. Сказанное подтверждается тем, что гидролиз этих сополимеров и последующее титрование карбоксильных групп и ацетальдегида дает приблизительно сходные результаты. Гидролиз осуществляется по схеме [8]:

$$-CH_2-\underset{\underset{COOCH(CH_3)OC_4H_9}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}- \xrightarrow{H_2O} -CH_2-\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}- + CH_3CHO + C_4H_9OH. \qquad (XII)$$

Определение уксусного альдегида иодометрическим методом [9] показывает содержание соответствующего винилового эфира в исходном сополимере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными продуктами для исследований являлись метакриловая кислота, винилэтиловый эфир и винилбутиловый эфир. Во всех опытах применялась метакриловая кислота со следующими константами: т. кип. 160°; n_D^{20} 1,4313; d_4^{20} 1,0153; кислотное число 650 мг KOH.

Простые виниловые эфиры получались по способу Фаворского и Шостаковского [10] и подвергались очистке по методу Шостаковского и Прилежаевой [11]. Винилэтиловый эфир применялся со следующими константами: т. кип. 35,9°; n_D^{20} 1,3778; d_4^{20} 0,7533. Винилбутиловый эфир имел следующие показатели: т. кип. 93,5—93,7°; n_D^{20} 1,4027; d_4^{20} 0,7791. Для полимеризации применялись всегда свежеперегнанные упомянутые мономеры.

Полимеризация велась в присутствии перекиси бензоила, которая очищалась растворением в хлороформе, фильтрованием и осаждением метанолом [12]. Переосаждение повторялось два раза, затем следовала дополнительная обработка метанолом и сушка в вакуум-эксикаторе до полного удаления летучих веществ — метанола. Растворение полимеров и сополимеров производилось в метаноле, имеющем: т. кип. 64—65°;

n_D^{20} 1,3300. Осаждение образовавшихся высокомолекулярных продуктов проводилось бензолом с т. кип. 80—80,5°; n_D^{20} 1,5010.

Методика эксперимента. Исследование условий сополимеризации метакриловой кислоты и винилалкиловых эфиров проводилось в стеклянных запаянных ампулах. Последние нагревались в термостате при 60 ± 1° до образования высоковязких или твердых полимеров. Для выявления активности перекиси бензоила и склонности к полимеризации исходных компонентов ставились контрольные опыты с метакриловой кислотой и отдельно для винилалкиловых эфиров.

Сополимеризация метакриловой кислоты и винилалкиловых эфиров велась в разных молярных соотношениях. Перекись бензоила применялась в количестве 0,2% от суммарного веса мономеров. Дальше следовало установление растворимости полученных высокомолекулярных соединений — в воде, метаноле, бензоле, ацетоне, серном эфире. Образовавшиеся полимеры и сополимеры высаживались из раствора 30-кратным количеством осадителя. После выделения высокомолекулярных соединений смесь отгонялась и определялся вес остатка и его состав.

Наличие исходных мономеров в составе полимеров и сополимеров проверялось путем их экстракции бензолом и дальнейшим определением в последнем кратных связей при помощи водного раствора брома [13]. После этого полимер или сополимер сушился, измельчался, экстрагировался на холоду бензолом и снова сушился. Сушка полимеров велась в вакуумсушилке при температуре 45—50°, сначала при 15—20 мм, затем при 3 мм.

Для подсчета выходов высокомолекулярных соединений сушка велась с точностью до ±0,01; для микроанализа образцы сушились до постоянного веса с точностью до 0,0001 г. Образцы полимеров и сополимеров после сушки сохранялись в вакуум-эксикаторе над свежепрокаленным хлористым кальцием.

В конечном итоге разделение сополимеров от полимеров достигалось методом селективного растворения. Элементарный анализ проводился микрометодами. Карбоксильные группы сополимеров определялись титрованием. Раствор полимера или сополимера заливался избытком титрованной щелочи, дальше следовало нагревание в течние 3—4 час. Затем избыток щелочи оттитровывался кислотой [14]. Изучалось строение и состав синтезированных соединений.

Контрольные исследования. В целях проверки способности применяемых мономеров к свободнорадикальной полимеризации всегда проводились контрольные опыты.

1. Изучение отношения метакриловой кислоты к перекиси бензоила проводилось по вышеуказанной методике. Продолжительность опытов ~8 час., т. е. до получения твердого полимера метакриловой кислоты. Этот полимер растворялся в холодной и горячей воде, в метаноле. Титрованием установлено в полимере 95,5% свободных карбоксильных групп.

2. Исследование отношения перекиси бензоила к винилалкиловым эфирам проводилось по указанной методике. Запаянные ампулы с винилалкиловым эфиром и перекисью бензоила выдерживались в термостате до 80 час. Затем следовала разгонка содержимого ампулы. Собранные фракции оказались исходными винилалкиловыми эфирами, на дне осталось небольшое количество осмолившегося вещества, не достаточное для количественных исследований.

Сополимеризация метакриловой кислоты и винилэтилового эфира. Для сополимеризации взято метакриловой кислоты 7,2 г и винилэтилового эфира 17,8 г. Продолжительность нагревания ампул 72 часа. Образовавшееся высокомолекулярное соединение имело высоковязкую консистенцию. После окончания реакции ампулы охлаждались при 0°. Условия сополи-

меризации и очистки образовавшихся продуктов описаны выше. Выход сополимера 10,75 г.

Полученный сополимер измельчался и дальше изучалась его растворимость в холодной и горячей воде. Установлено, что отфильтрованная от сополимера вода не содержала никаких продуктов, обладающих COOH, что подтверждалось ее титрованием в присутствии фенолфталеина. Полученный сополимер растворялся в метаноле, этаноле и не растворялся в бензоле, серном эфире. Растворы сополимера в метаноле были прозрачными и вязкими. Для установления наличия в цепи сополимера звеньев этоксиэтилиденметакрилата проводилось его титрование иодометрическим методом. В результате определен уксусный альдегид, что указывает на наличие в цепи звеньев этоксиэтилиденметакрилата.

Кроме того, сополимеризация метакриловой кислоты с винилэтиловым эфиром при прочих равных условиях проводилась при следующих молярных соотношениях исходных мономеров (табл. 2).

Таблица 2

Соотношения и выходы сополимеров метакриловой кислоты и винилэтилового эфира

Молярные соотношения		Продолжительность полимеризации в час.	Выход полимера в % к взятой кислоте	Внешний вид полимера в ампуле до обработки
$CH_2=C(CH_3)COOH$	$CH_2=CH-OC_2H_5$			
1,0	—	7,5	90,2	Твердый белый
0,75	0,25	7,0	105,4	Твердый белый
0,50	0,50	80,0	120,0	Твердый прозрачный
0,25	0,75	72,0	150,0	Высоковязкая, прозрачная масса
—	1,0	80,0	—	Жидкость

Полученные сополимеры при определенных соотношениях исходных мономеров растворялись в метаноле, этаноле и не растворялись в бензоле и серном эфире. Различный состав сополимеров резко сказывался на их отношении к воде.

Сополимеризация метакриловой кислоты и винилбутилового эфира. В этой серии опытов применялись метакриловая кислота в количестве 5,56 г (1 моль) и винилбутиловый эфир 19,44 г (3 моля). Продолжительность полимеризации 72 часа. После окончания полимеризации ампулы охлаждались при 0°. Условия сополимеризации и очистка описаны выше. После переосаждения сополимеров растворитель и осадитель разгонялись под вакуумом.

При идентификации этих продуктов найдены: растворитель, осадитель, винилбутиловый эфир и метакриловая кислота. На дне перегонной колбы осталась жидкость со специфическим запахом ацилаля; к остатку добавлен *p*-толуилендиамин и производится дальнейшая разгонка. В итоге этой разгонки собрано незначительное количество жидкости, обладающей n_D^{20} 1,4250 [7], и, кроме того, в колбе остался полимер. Последний растворялся в ацетоне, а далее подвергался титрованию иодометрическим методом. Определением установлено 40,1% эфирных групп. Сополимер после очистки высушен; выход 7,65 г.

Измельченный сополимер не растворялся в холодной воде и при кипячении. Вода, отфильтрованная после кипячения сополимера, с 0,05 *N*

едким натром дает окрашивание в присутствии фенолфталеина. В метаноле сополимер дает гель, не растворяется в бензоле.

Кроме этой серии опытов сополимеризация метакриловой кислоты и винилбутилового эфира проводилась и при других молярных соотношениях. Режим сополимеризации и очистка сополимеров выполнялась по указанной методике. Соотношения мономеров, выходы и другие данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Соотношения и выходы сополимеров метакриловой кислоты и винилбутилового эфира

Молярные соотношения		Продолжительность полимеризации в час.	Выход полимера в % к взятой кислоте	Внешний вид полимера в ампулах до обработки
$CH_2{=}C(CH_3)COOH$	$CH_2{=}CH{-}OC_4H_9$			
1,0	—	7,5	90,2	Твердый белый
0,75	0,25	72	106,6	Твердый белый
0,50	0,50	72	108,2	Твердый белый
0,25	0,75	72	137,6	Твердый прозрачный
—	1,0	72	0	Жидкость

Что касается сополимеров, полученных при других соотношениях исходных компонентов, то они не растворялись в бензоле. Третий сополимер (табл. 3) давал гель, не растворяющийся в кипящей и холодной воде.

Второй сополимер (табл. 3) в метаноле давал прозрачный раствор. В горячей и холодной воде эти сополимеры частично растворяются или набухают.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы условия сополимеризации метакриловой кислоты и винилалкиловых эфиров. Синтезирован ряд новых сополимеров.

2. Показано, что процессы сополимеризации непредельных соединений, содержащих в своем составе функциональные группы с подвижным водородом, сопровождаются рядом побочных реакций.

3. Доказано образование ацилалей в процессе сополимеризации.

4. Установлено, что экранирование карбоксильных групп исходной метакриловой кислоты может совершаться или путем взаимодействия исходной метакриловой кислоты с винилалкиловыми эфирами, или вовлечением последних в сополимеризацию, или путем присоединения винилалкиловых эфиров к карбоксильной группе сополимера.

5. Показано, что для соответствующих смесей метакриловой кислоты и винилалкиловых эфиров в присутствии перекиси бензоила могут преобладать процессы полимеризации и сополимеризации над другими побочными реакциями.

6. В ходе исследований сополимеризации метакриловой кислоты и винилалкиловых эфиров установлено образование новых сополимеров, обладающих гидрофильными (—COOH) и гидрофобными (—OR) группами.

7. Установлено, что винилалкиловые эфиры в этих условиях не полимеризуются под влиянием перекиси бензоила.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
9.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Б. И. Михантьев, В. А. Серебренникова, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1952, стр. 35.
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 328 (1951).
3. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, П. В. Тюпаев, ЖОХ 13, 1 (1948).
4. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, В. А. Гладышевская, Е. П. Грачева, В. А. Нетерман, Ф. П. Сидельковская, В. П. Шишков, Сообщение о научных работах членов Всесоюзного хим. общества им. Д. И. Менделеева, вып. 3, 1951, стр. 14.
5. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, 1952.
6. Б. Н. Рутовский и А. М. Шур, Высокомолекулярные соединения, вып. 6, 1947, стр. 13.
7. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, Н. Л. Раскин, А. Е. Остроумова, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 471 (1952).
8. Н. А. Герштейн, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 18, 451 (1948).
9. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, ЖОХ 17, 1129 (1947).
10. А. Е. Фаворский и М. Ф. Шостаковский, Сов. авт. св. № 59308 (1941).
11. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, ЖОХ 17, 1110 (1947).
12. K. Nosaki a. P. D. Barlett, J. Am. Chem. Soc. 68, 1686 (1946).
13. A. C. Evans, E. Tyrrall, J. Polym. Sci. № 4, 389 (1947).
14. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935, стр. 372.
15. М. Ф. Шостаковский, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949, стр. 40.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Б. И. МИХАНТЬЕВ, Н. Н. ОВЧИННИКОВА

ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Простые виниловые эфиры под влиянием катализаторов превращаются в маслянистые, пленочные или густовязкие полимеры. Полимеризацию простых виниловых эфиров катализируют галоиды [1], галоидоводороды [2] и различные галоидные соли: $SnCl_2$, $SnCl_4$, $AlCl_3$ и др. [3]. Широкое распространение за рубежом в качестве катализатора для полимеризации простых виниловых эфиров получил трехфтористый бор. Фаворский и Шостаковский ввели в научную практику хлорное железо [3]. Спиртовой раствор хлорного железа, прибавляемый к простым виниловым эфирам в каталитических количествах, вызывает полимеризацию последних. Процесс ведут при температуре, близкой к температуре кипения исходных мономеров. Так, например, винилэтиловый эфир (т. кип. 36°) полимеризуется при 35—41° [4], винилбутиловый (т. кип. 93—94°) — выше 90° [5].

Ионная полимеризация простых виниловых эфиров обоснована Шостаковским в оксониевой теории [6]. Температура является одним из основных факторов, практически обеспечивающих ход указанных процессов. Область диссоциации оксониевых комплексов любого винилалкилового эфира соответствует приблизительно точке кипения данного эфира.

Описания получения и свойств полимеров винилалкиловых эфиров, как правило, запатентованы или касаются единичных полимеров. Для восполнения этого существенного пробела нами изучена полимеризация винилалкиловых эфиров C_3 — C_{12} в присутствии $FeCl_3$.

Для процессов полимеризации простых виниловых эфиров существенное значение имеет чистота исходных мономеров. Наивысшим молекулярным весом обладают полимеры и сополимеры, полученные из эфиров, очищенных следующим образом: эфир-сырец перегоняют, промывают пятикратно водой, сушат поташом и перегоняют; в заключение обрабатывают металлическим натрием и перегоняют [7]. Альдегиды, кетоны, спирты и другие кислородсодержащие соединения, способные образовать перекиси, тормозят полимеризацию [8]. Перекиси также образуются и при хранении винилалкиловых эфиров. Как установлено Шостаковским с сотрудниками, свежепромытый и перегнанный винилэтиловый эфир должен быть использован для полимеризации в первые три дня [4].

Обычно полимеризация винилалкиловых эфиров под влиянием $FeCl_3$ идет в точке кипения исходных мономеров или несколько выше. Такое течение процесса Шостаковский объясняет распадом комплекса виниловый эфир — катализатор и образованием активной молекулы мономера, которая и служит началом полимерных цепей.

Полимеризация простых виниловых эфиров проводится при нормальном давлении. В колбу помещают $\sim$ 0,1 объема полимеризуемого мономера и нагревают его до кипения, а затем приливают каплями хлорное железо (5%-ный раствор $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в бутиловом спирте). При этом температура самопроизвольно повышается на 3—5° и со скоростью, характерной для ионных реакций, образуется высокомолекулярный продукт. Обрыв цепей происходит в результате присоединения к конечному звену $\bar{O}R$, $\bar{O}H$ или отщепления протона [9].

Понижение температуры ниже заданной приводит к получению маловязких полимеров и сополимеров. Температура на нужном уровне поддерживается подогреванием или добавлением катализатора. Необходимо отметить, что с усложнением молекулы мономера температуру полимеризации лучше поддерживать на 5—10° выше точки кипения исходного эфира. Так, полимеризация винилизоамилового эфира (т. кип. 111°) хорошо идет при 120°. Более жесткие условия полимеризации винилизоамилового эфира, видимо, находятся в связи с меньшей активностью названного эфира и большой устойчивостью его комплекса (виниловый эфир — $FeCl_2$).

Полимеризация 200—300 г мономера длится 3—4 часа. Затем теплый еще продукт вакуумируется при 80—150° и 12—18 мм в течение 5—6 час. до установления неизменяемого веса и коэффициента рефракции. Выход при этом достигает 70—90% от теоретического. Полимер обычно содержит ~ 1% мономера; последний может быть определен количественно. До 15% мономера теряется при полимеризации и вакуумировании.

Полимеры простых виниловых эфиров C_3 — C_7 представляют собой прозрачные, густовязкие продукты. Виниловые эфиры C_8 — C_{12} при полимеризации также образуют высокомолекулярные соединения, но они окрашены в желтый цвет различной интенсивности, что объясняется частичной деструкцией полимеров в процессе их образования (150—200°). Полимеры для очистки растворяют в бензоле или серном эфире. Раствор фильтруют, а затем из фильтрата полимер осаждают водой или спиртом с меньшим радикалом, чем у исходного мономера. Растворение и осаждение полимера повторяется 2—3 раза до полного осветления. В заключение продукт вакуумируется на кипящей водяной бане до постоянного веса и коэффициента преломления. Естественно, что при переосаждении происходят потери полимера и снижается выход.

Полимеры растворимы в серном эфире, бензоле, ацетоне, хлороформе и др. Полимеры также растворимы в спиртах, из которых мономеры получены, и в высших спиртах. Характеристика полимеров простых виниловых эфиров представлена в таблице. Для определения молекулярного веса использована константа 0,000534, установленная в лаборатории виниловых соединений ИОХ АН СССР.

Из таблицы следует, что коэффициент молекулярной рефракции закономерно растет. Вязкости 0,1 *М* растворов повышаются с увеличением длины полимерных цепей. Полимеры, полученные из эфиров нормального строения, имеют больший молекулярный вес, чем полимеры, в основе которых лежат эфиры с радикалом изостроения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Полимеризация винилметилового эфира

Взято 58 г (1 г-моль винилметилового эфира с т. кип. 5,5°, n_D^0 1,3730; d_4^0 0,7725) [10]. В колбу, охлаждаемую ледяной водой и снабженную обратным холодильником, вносилась примерно одна десятая объема исходного эфира и давалась одна капля катализатора (5%-ного раствора $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в бутаноле). Через 15—20 мин. смесь бурно вскипала. Часть эфира при этом улетучивалась, а остальной — заполимеризовался в густовязкий, слегка желтоватый продукт. К полученному полимеру добавлялась свежая порция эфира. Спустя 10—15 мин. происходила полимеризация, в результате которой получался менее вязкий полимер, чем с катализатором. При добавлении новых порций эфира и катализатора процесс шел с самопроизвольным разогреванием полимера до 30° и менее бурно, чем при образовании первой порции полимера. Выход полимера-сырца 39,5 г (68%); n_D^{20} 1,4515. Для удаления мономера полимер-сырец нагревался на кипящей водяной бане при 14—18 мм до постоянного веса (1 час). Полимер после вакуумирования имел следующие константы: n_D^{20} 1,4640;

d_4^{20} 0,9423; вязкость абсолютная 0,7125 сантипуаза; вязкость относительная 1,1107; вязкость удельная 0,0788; *M* 2545; выход 30,6 г (52% от теоретического).

Найдено %: C 62,13; 62,06; H 9,79; 9,52
C_3H_6O. Вычислено %: C 62,04; H 10,41

Полимер винилметилового эфира медленно растворяется в холодной воде, а при подогревании раствора вновь выпадает в осадок. Полимер растворим в метиловом и других спиртах, а также в общепринятых органических растворителях.

2. Полимеризация винилпропилового эфира

Взято 86 г (1 г-моль) винилпропилового эфира, т. кип. 65,1° n_D^{20} 1,3922; n_4^{20} 0,7678 [9]. В трехгорлую колбу, снабженную ртутным затвором, обратным холодильником, механической мешалкой и термометром, опущенным до дна колбы, загружалось 0,1 объема исходного мономера. В кипящий эфир вносились 2 капли катализатора; при этом температура повышалась до 70° и происходило загустение смеси. К полимеру добавлялся в течение 1 часа мономер (5 порций, через 10 мин. каждая). Оптимальной температурой для полимеризации винилпропилового эфира является 65—70°; ее можно поддерживать двояко: помещением колбы в теплую баню или внесением в смесь катализатора. Выход полимера-сырца 77,5 г (90%); n_D^{20} 1,4468.

Полимер-сырец растворялся в 300 мл бензола, а затем фильтровался. К фильтрату приливалось 200 мл метилового спирта для осаждения полимера. Нижний слой отделялся и от него отгонялись растворители, а полимер вакуумировался на кипящей водяной бане при 13—18 мм до постоянного веса. Таким образом очищенный продукт имел следующую характеристику: n_D^{20} 1,4528; d_4^{20} 0,9568; вязкость абсолютная 0,8010 сантипуаза; вязкость относительная 1,2382, вязкость удельная 0,2218; *M* 4830; выход 62 г (72% от теоретического). Полимер растворим в пропиловых и высших спиртах, а также в распространенных органических растворителях

Найдено %: C 69,91; 69,63; H 12,12; 12,11
$C_5H_{10}O$. Вычислено %: C 69,72; H 11,70

3. Полимеризация винилизопропилового эфира

Взято 86 г (1 г-моль) винилизопропилового эфира, т. кип. 55—55,6°; n_D^{20} 1,3861; d_4^{20} 0,7520 [9]. Полимеризация и обработка полимера-сырца проводилась по опыту 2. Чистый полимер: n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,9268; вязкость абсолютная 0,7986 сантипуаза; вязкость относительная 1,2345; вязкость удельная 0,2103; *M* 4580; выход 60,3 г (70% от теоретического). По растворимости полимер винилизопропилового эфира аналогичен полимеру винилпропилового эфира.

Найдено %: C 69,94; 69,71; H 11,95; 11,87
$C_5H_{10}O$. Вычислено %: C 69,72; H 11,70

4. Полимеризация винилгексилового эфира

Взято 128 г (1 г-моль) винилгексилового эфира, т. кип. 143,5°; n_D^{20} 1,4168; d_D^{20} 0,7970 [11]. Полимеризация проводилась по опыту 2. Оптимальная температура процесса 145—150°. Выход полимера-сырца 114 г (89%); n_D^{20} 1,4580. Полимер-сырец растворялся в 500 мл бензола и фильтровался, а затем осаждался 250 мл этилового спирта. Спирт и бензол отгонялись, а полимер 2 час. вакуумировался до постоянного

Таблица

Характеристика полимеров простых виниловых эфиров *

Названия полимеров	Выход в %	d_4^{20}	n_D^{20}	Вязкость 0,1 *M* бензольного раствора (расчет на мономер) при 20° в сантипуазах			*M* вычислено для мономера, найдено для полимера	Степень полимеризации
				абсолютная	относительная	удельная		
Поливинилметиловый	68	0,9423	1,4640	0,7185	1,1107	0,0788	58 / 2545	44
Поливинилэтиловый [4]	79	0,9570	1,4520	0,8015	1,2389	0,2051	72 / 5334	74
Поливинилпропиловый	90	0,9368	1,4528	0,8010	1,2382	0,2218	86 / 4830	56
Поливинилизопропиловый	61	0,9268	1,4520	0,7986	1,2345	0,2103	86 / 4580	53
Поливинилбутиловый [12]	92	0,9280	1,4570	0,8040	1,2420	0,2544	100 / 4738	47
Поливинилизобутиловый [3]	90	0,9265	1,4565	0,7978	1,2333	0,2234	100 / 4183	42
Поливинилизоамиловый [13]	86	0,9117	1,4607	0,7946	1,2129	0,2464	114 / 4048	36
Поливинилгексиловы	89	0,9126	1,4632	0,8034	1,2419	0,2736	128 / 4003	31
Поливинилциклогексиловый	92	0,9364	1,4894	0,7357	1,1373	0,1040	126 / 1545	12
Поливинилгептиловый	89	0,9132	1,4651	0,8255	1,2761	0,2350	142 / 3099	29
Поливинилоктиловый [14]	89	0,9230	1,4667	0,8534	1,3192	0,3550	156 / 4262	27
винилизооктиловый	93	0,9097	1,4664	0,8368	1,2905	0,2717	156 / 3261	21
Поливинилнониловый	87	0,9118	1,4676	0,8957	1,3846	0,3449	170 / 3799	22
Поливинилдециловый	80	0,9282	1,4682	1,0105	1,5620	0,5174	184 / 5488	30

* Константы для всех полимеров — наши.

веса на кипящей водяной бане при остаточном давлении 1 мм. После очистки продукт имел следующую характеристику: n_D^{20} 1,4632; d_4^{20} 0,9126; вязкость абсолютная 0,8034 сантипуаза; вязкость относительная 1,2419; вязкость удельная 0,2736; *M* 4003; выход 78,1 г (61% от теоретического). Полимер винилгексилового эфира растворим в гексиловом и высших спиртах, а также в бензоле, серном эфире и других органических растворителях.

Найдено %: C 74,69; 74,85; H 12,70; 12,53
$C_8H_{16}O$. Вычислено %: C 74,94; H 12,58

5. Полимеризация винилдецилового эфира

Взято 184 г (1 г-моль) винилдецилового эфира, т. кип. 224—225°; n_D^{20} 1,4347; d_4^{20} 0,8123 [11]. Полимеризация проводилась по опыту 2. Оптимальная температура 230—235°. Полимер-сырец последовательно три раза растворялся в бензоле и осаждался этиловым спиртом. Очищенный продукт имел следующие константы: n_D^{20} 1,4682; d_4^{20} 0,9282; вязкость абсолютная 1,0105; вязкость относительная 1,5620; вязкость удельная 0,5174; *M* 5488; выход 92,2 г (50% от теоретического). Полимер винилдецилового эфира растворим в дециловом спирте, бензоле, серном эфире.

Найдено %: C 78,40; 78,49; H 12,75; 12,95
$C_{12}H_{24}O$. Вычислено %: C 78,19; H 13,13

ВЫВОДЫ

1. Изучена полимеризация винилалкиловых эфиров C_3—C_{12}.
2. Полученные полимеры охарактеризованы по вязкости, молекулярному весу, растворимости и элементарному составу.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
7.VIII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Ю. Б. Коган и Ф. П. Сидельковская, ЖОХ **17**, 957 (1947).
2. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ **17**, 567 (1947).
3. А. Е. Фаворский и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ **13**, 1 (1943); М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, ЖОХ **13**, 428 (1943); В. В. Коршак и В. А. Замятина, ЖОХ **15**, 947 (1945).
4. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и В. А. Гладышевская, ЖПХ **25**, 102 (1952).
5. М. Ф. Шостаковский, ЖОХ **13**, 674 (1943).
6. М. Ф. Шостаковский, ЖОХ **13**, 674 (1943); **14**, 102 (1944); Вестник АН СССР **12**, 13 (1948).
7. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, ЖОХ **17**, 1129 (1947).
8. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Ю. Б. Коган, ЖОХ **18**, 1452 (1948).
9. М. Ф. Шостаковский, Монография, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
10. М. Ф. Шостаковский и П. В. Тюпаев, ЖОХ **21**, 1, 1830 (1951).
11. М. Ф. Шостаковский, Б. И. Михантьев, В. А. Нетерман, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 484 (1952).
12. М. Ф. Шостаковский и И. Ф. Богданов, ЖПХ **15**, 249 (1942).
13. И. П. Лосев О. Я. Федотова и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ **14**, 889 (1944).
14. М. Ф. Шостаковский, Б. В. Дерягин, И Ф. Богданов и Н. Н. Захаваева, ЖПХ **24**, 10, 1063 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и И. А. ШИХИЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕТИЧНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СПИРТОВ

СООБЩЕНИЕ 1. СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ АЦЕТАЛЕЙ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

В настоящее время большой теоретический интерес представляет изучение ацеталей насыщенных и ненасыщенных спиртов [1]. Эти соединения обладают высокой реакционной способностью из-за наличия в их составе ряда реакционных центров. Как показано исследованиями Шостаковского и его сотрудников [2], простейшим методом получения ацеталей является присоединение разнообразных спиртов к простым виниловым эфирам, которое может быть представлено следующей схемой:

$$CH_2=CH-O-R + R'OH \rightarrow CH_3-CH\begin{cases} OR' \\ OR \end{cases} \qquad (1)$$

Настоящее исследование относится к синтезу ацетиленовых ацеталей, образование которых можно выразить следующей схемой:

$$(CH_3)_2C(OH)-C\equiv CH + CH_2=CH-O-R \rightarrow CH_3-CH\begin{cases} OR \\ OC(CH_3)_2-C\equiv CH \end{cases} \qquad (2)$$

где

$$R = C_2H_5: \ C_3H_7\,(\text{изо}); \ C_4H_9\,(\text{изо}); \ C_4H_9$$
(I) (II) (III) (IV)

Присоединение первичных, вторичных и третичных спиртов, а также соответствующих непредельных спиртов к простым виниловым эфирам хотя и проводится по одной и той же методике, но отличается экспериментальными условиями реакции.

При переходе от предельных спиртов (1) к непредельным (2) получающиеся ацетали обладают еще более высокой реакционной способностью. Синтез ацеталей ацетиленового ряда лучше проводить в мягких условиях, т. е. каталитическим путем при умеренных температурах, Соответствующий синтез без катализатора при нагревании в данном случае не применим [3].

В одной из работ Шостаковского и Герштейн [4] описан синтез ацетиленового ацеталя следующего строения:

$$CH_3-CH\begin{cases} OC_4H_9 \\ OC(CH_3)_2-C\equiv CH \end{cases}$$

В связи с тем что при получении ацеталя (IV) не были получены продукты его диспропорционирования, можно было допустить, что ацетали этого ряда не способны к диспропорционированию. Между тем, нами установлено, что диспропорционирование свойственно и ацеталям третичных ацетиленовых спиртов и зависит от характера других спиртовых остатков. Диспропорционирование смешанных ацетиленовых ацеталей протекает по следующей схеме:

$$2CH_3-CH\begin{matrix}OC_2H_5\\ OC(CH_3)_2-C\equiv CH\end{matrix} \rightarrow \underset{(VI)}{CH_3-CH\begin{matrix}OC_2H_5\\ OC_2H_5\end{matrix}} + \underset{(V)}{CH_3-CH\begin{matrix}OC(CH_3)_2-C\equiv CH\\ OC(CH_3)_2-C\equiv CH.\end{matrix}}$$

В ходе синтеза ацеталей этого ряда было установлено, что склонность к диспропорционированию убывает в зависимости от заместителей в следующем порядке: $OCH_3 > OC_2H_5 > OC_3H_7 > OC_4H_9$. Из этого вытекает положение, что диспропорционирование зависит до известной степени от величины радикала.

Известно [2, 5], что предельные ацетали в спиртовой среде, в зависимости от условий реакций, легко подвергаются алкоголизу по схемам:

$$CH_3-CH\begin{matrix}OR'\\ OR\end{matrix} \underset{}{\overset{R'OH}{\rightleftarrows}} CH_3-CH\begin{matrix}OR'\\ OR'\end{matrix}$$

$$CH_3-CH\begin{matrix}OR'\\ OR\end{matrix} \underset{}{\overset{ROH}{\rightleftarrows}} CH_3-CH\begin{matrix}OR\\ OR\end{matrix}$$

Эти схемы показывают новые синтетические пути для перехода от несимметричных ацеталей к симметричным, и наоборот. Что касается ацеталей третичных ацетиленовых спиртов, то они также способны к алкоголизу.

Нами установлено, что алкоголиз изопропилдиметилацетиленилацеталя в среде ацетиленового спирта протекает по следующему уравнению:

$$CH_3-CH\begin{matrix}OC_3H_7\ (\text{изо})\\ OC(CH_3)_2-C\equiv CH\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}C\begin{matrix}OH\\ C\equiv CH\end{matrix} \rightleftarrows C_3H_7OH\ (\text{изо}) +$$

$$+ CH_3-CH\begin{matrix}OC(CH_3)_2-C\equiv CH\\ OC(CH_3)_2-C\equiv CH.\end{matrix}$$

В конечном итоге получены этил-, изопропил-, изобутил- и бутилдиметилацетиленилацетали. Строение полученных ацеталей доказано гидролитическим расщеплением их на исходные компоненты по схеме:

$$CH_3-CH\begin{matrix}OR\\ \\ OC(CH_3)_2-C\equiv CH\end{matrix} + HOH \xrightarrow{\dot{H}} CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + ROH + \begin{matrix}CH_3 & & OH\\ & C & \\ CH_3 & & C\equiv CH\end{matrix}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

В работе были использованы следующие исходные продукты: диметилацетиленилкарбинол, т. кип. 101—103°; n_D^{20} 1,4202; d_4^{20} 0,8578; винилэтиловый эфир, т. кип. 36,0°; n_D^{20} 1,3776; d_4^{20} 0,7730; винилизопропиловый эфир, т. кип. 55—55,5°; n_D^{20} 1,3860; d_4^{20} 0,7518; винилизобутиловый эфир, т. кип. 83—83,5°; n_D^{20} 1,3986; d_4^{20} 0,7680; винилбутиловый эфир, т. кип. 93—94°; n_D^{20} 1,4020; d_4^{20} 0,7790.

1. Синтез этилдиметилацетиленилацеталя (I)

$$CH_3-CH\begin{matrix}OC_2H_5\\ \\ OC(CH_3)_2-C\equiv CH\end{matrix}$$

В колбу, снабженную термометром, холодильником и механической мешалкой, помещалось 42 г (0,5 г-мол.) диметилацетиленилкарбинола и 72 г (1 г-мол.) винилэтилового эфира. Виниловый эфир взят в избытке для того, чтобы не осталось в реакционной смеси непрореагировавшего ацетиленового спирта. Нагревание смеси в течение 18 час. при 80—90° не привело к образованию ацеталя. При добавлении к смеси 0,02 мл 30%-ной соляной кислоты температура поднялась до 57°. Смесь была оставлена на ночь; на следующий день содержимое колбы пожелтело. Реакционная смесь сушилась поташом. Для перегонки под вакуумом было взято 109 г продукта, причем непрореагировавшие исходные продукты (при разгонке) улавливались в ловушке, охлажденной до —16°, при этом были собраны следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 24—28° (12 мм); 4,6 г; n_D^{20} 1,4184

Фр. II, т. кип. 42—43° (11—12 мм); 62 г; n_D^{20} 1,4162 (79,5%)

Остаток от перегонки 2,5 г

В ловушке в основном собран непрореагировавший винилэтиловый эфир со следами ацетиленового спирта в количестве 38 г.

Исследование фракции II: d_4^{20} 0,8701; n_D^{20} 1,4162; найдено *MR* 45,01; вычислено *MR* для $C_9H_{16}O_2|^{\equiv}$ 45,046; найдено *M* 147,3; 149,0; вычислено *M* 156.

Найдено %: C 69,55; 69,83; H 10,28; 10,27

$C_9H_{16}O_2$ Вычислено %: C 69,23; H 10,25

Вышеприведенные данные отвечают несимметричному ацетиленовому ацеталю (I). Фракция II с аммиачным раствором $AgNO_3$ дает характерный белый осадок для однозамещенных ацетиленовых соединений.

---

* В экспериментальной части принимала участие ст. лаборант З. С. Волкова.

Гидролиз смешанного ацеталя (I). Навеска ацеталя помещалась в колбу, добавлялось 25 мл 2%-ной серной кислоты, 25 мл 0,2 N бисульфита натрия и колба встряхивалась до полного растворения взятой навески. По истечении 20 мин. избыток бисульфита натрия оттитровывался 0,1 N иодом.

Найдено ацетальдегида 98,36, 94,4% от теоретического.

При перегонке продукта реакции при атмосферном давлении были собраны следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 32—41°; 32 г; n_D^{20} 1,3789

Фр. II, т. кип. 95—108°; 17 г; n_D^{20} 1,4088

Остаток от перегонки 58 г

Фракция I в основном содержала винилэтиловый эфир. Фракция II дважды обрабатывалась металлическим натрием и при повторной перегонке собрана фракция с т. кип. 102—104° 6 г; n_D^{20} 1,3800 d_4^{20} 0,8275 и смолообразный остаток от перегонки 6,5 г. Фракция с т. кип. 102—104° соответствует симметричному диэтиловому ацеталю. Литературные данные свойств симметричного диэтилового ацеталя [6]: т. кип. 103—104°; d_4^{20} 0,8254; n_D^{20} 1,3820.

Остаток от первой перегонки в количестве 58 г подвергался перегонке под вакуумом и была выделена фракция с т. кип. 36—38° (10—11 мм) в количестве 46 г; n_D^{20} 1,4168; d_4^{20} 0,8710 и остаток от перегонки 7 г (слабо окрашенный). По константам фракция с т. кип. 36—38° отвечает вышеописанному несимметричному ацетиленовому ацеталю (I) и с аммиачным раствором $AgNO_3$ дает характерный белый осадок.

Остаток от вакуумной перегонки (7 г) — слегка окрашенная маслообразная жидкость — подвергалась перегонке в токе азота.

Выделены фракции

Фр. I, т. кип. 67—78° (2 мм); 1,2 г; n_D^{20} 1,4422

Фр. II, т. кип. 79—82° (2 мм); 3,6 г; n_D^{20} 1,4468

Остаток 2 г (смолообразный)

Фракция (II) с аммиачным раствором $AgNO_3$ давала обильный характерный белый осадок и имела d_4^{20} 0,8976; n_D^{20} 1,4468; найдено MR 57,72; вычислено для $C_{12}H_{18}O_2 |\overline{\equiv}_2$ MR 56,898. По константам фракция (II) соответствует симметричному диацетиленовому ацеталю (V). При хранении этот ацеталь изменяет цвет.

Отклонение физических данных следует объяснить трудностью очистки и сравнительно малой их стойкостью.

2. Синтез изопропилдиметилацетиленил ацеталя (II)

$$CH_3-CH\left\langle\begin{array}{l}OC_3H_7\ (\text{изо})\\ OC(CH_3)_2-C\equiv CH\end{array}\right.$$

К 42 г (0,5 г-мол.) диметилацетиленилкарбинола и 86 г (1 г-мол.) винилизопропилового эфира добавлялось 0,02 мл соляной кислоты, при этом температура реакционной смеси поднялась до 78°. Смесь оставлялась

на ночь, после чего сушилась поташом и подвергалась перегонке под вакуумом с ловушкой, охлажденной до —10—12°. Выделены:

Фр. I, т. кип. 23—28° (11—12 мм); 9 г; n_D^{20} 1,3950

Фр. II, т. кип. 47—48° (11—12 мм); (760 мм 153—55°); 65 г; n_D^{20} 1,4150 (76,5%)

Остаток 2,3 г

В ловушке собрано 47 г винилизопропилового эфира со следами диметилацетиленилкарбинола. Фракция I в основном содержит винилизопропиловый эфир.

Исследование фракции (II): d_4^{20} 0,8568; n_D^{20} 1,4150; найдено *MR* 49,57; вычислено для $C_{16}H_{18}O_2|^{=}$ *MR* 49,644; найдено *M* 158,5; 161,0; вычислено *M* 170.

Найдено %: C 70,18; 70,39; H 10,12; 9,89

$C_{10}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 70,59; H 10,59

Фракция II с водно-спиртовым аммиачным раствором $AgNO_3$ дает характерный белый осадок и отвечает по константам изопропилдиметилацетиленилацеталю (II). Следует отметить, что при перегонке под вакуумом диспропорционирования ацеталя не наблюдалось, в то время как при атмосферном давлении происходит небольшое разложение. Гидролиз ацеталя (II) проводился в тех же условиях, как и в предыдущем опыте.

Найдено ацетальдегида 99,87 и 99,62% от теоретического

Алкоголиз изопропилдиметилацетиленилацеталя. В ампулу было помещено 42,5 г ацеталя (0,25 г-мол.) и 42 г диметилацетиленилкарбинола (0,5 г-мол.). Запаянная ампула нагревалась на масляной бане при температуре 170—180° в течение 52 час., после чего продукты реакции были подвергнуты вакуумной перегонке с ловушкой, охлажденной до —12—16°; при этом собраны следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 19—21° (12 мм); 8,6 г; n_D^{20} 1,4063

Фр. II, т. кип. 28—69° (12 мм); 20,7 г; n_D^{20} 1,4219

Фр. III, т. кип. 70—78° (12 мм); 46,4 г; n_D^{20} 1,4533

Остаток от перегонки 4,5 г (смолообразный)

В ловушке собрано 3 г продукта. Содержимое ловушки присоединялось к фракции I и после двухкратной перегонки выделено 4,2 г продукта с т. кип. 81—83°; n_D^{20} 1,3812; d_4^{20} 0,7870. Эти константы соответствуют изопропиловому спирту. По литературным данным изопропиловый спирт имеет [7]: n_D^{20} 1,37757; т. кип. 82—83°.

Фракция II с аммиачным раствором $AgNO_3$ дает характерный белый осадок. Из этой фракции при повторной перегонке выделено 16 г продукта с т. кип. 101—103°; d_{20}^{20} 0,8578, что соответствует диметилацетиленилкарбинолу [1].

Фракция III повторно подвергалась перегонке, при этом основная масса кипела в пределах 74—76° при 12 мм; получено 32 г продукта, отвечающего симметричному диацетиленовому ацеталю (V) со следующими константами. Выход 33% от теоретического; n_D^{20} 1,4412; d_{20}^{20} 0,8967; найдено *MR* 57,15; вычислено для $C_{12}H_{18}O_2 |^{=}_2$ *MR* 56,898.

Найдено %: C 74,12; 74,06; H 10.03; 10,12

$C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 74,22; H 9,27

Гидролиз полученного ацеталя (V) проводился в тех же условиях, ка и в предыдущих опытах.

Найдено ацетальдегида: 98,39 и 98,10% от теоретического.

3. Синтез изобутилдиметилацетиленилацеталя (III)

$$CH_3-CH\begin{cases}OC_4H_9\ (\text{изо})\\ O\underset{\substack{/\ \ \backslash\\ CH_3\quad CH_3}}{C}-C\equiv CH\end{cases}$$

Синтез проводился в тех же условиях, как и в предыдущих опытах К 42 г диметилацетиленилкарбинола (0,5 г-мол.) и 100 г (1 г-мол.) винил изобутилового эфира добавлялось 0,02 мл соляной кислоты, при это температура смеси поднялась до 80°. Продукт реакции сушился поташо и перегонялся под вакуумом с ловушкой, охлажденной до — (10 ÷ 12°) При этом были собраны следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 20—32° (9—10 мм); 8 г; n_D^{20} 1,4010

Фр. II, т. кип. 55—56° (9—10 мм); 72 г; n_D^{20} 1,4170

Остаток 3,6 г

При атмосферном давлении фракция II в основном перегонялась в пре делах 173—174°. Выход 78,26% от теоретического. Эта фракция с водно спиртовым раствором $AgNO_3$ давала белый осадок, характерный для одно замещенных ацетиленовых соединений, и имела следующие константы d_4^{20} 0,8587; n_D^{20} 1,4170; найдено *MR* 53,89; вычислено для $C_{11}H_{20}O_2$ |= *MR* 54,282.

Найдено %:	C 71,55; 71,55; H 10,90; 10,90
$C_{11}H_{20}O_2$. Вычислено %:	C 71,73 H 10,87

Вышеприведенные данные отвечают ацеталю (III). В ловушке собра в основном винилизобутиловый эфир с незначительной примесь диметилацетиленилкарбинола в количестве 55 г. Гидролиз ацеталя (III проводился аналогично предыдущим опытам.

Найдено ацетальдегида: 96,58 и 100,3% от теоретического.

4. Синтез бутилдиметилацетиленилацеталя (IV)

$$CH_3-CH\begin{cases}OC_4H_9\\ O\underset{\substack{/\ \ \backslash\\ CH_3\quad CH_3}}{C}-C\equiv CH\end{cases}$$

Синтез проводился аналогично предыдущему опыту 3. Получено 75 продукта со следующими константами: т. кип. 181—182° (760 мм); 62—63 (10—11 мм); n_D^{20} 1,4182; d_4^{20} 0,8592; найдено *MR* 53,99; вычислено дл $C_{11}H_{20}O_2$ |= *MR* 54,282.

Полученный продукт (IV) с водно-спиртовым аммиачным растворо $AgNO_3$ дает характерный белый осадок. Выход 81,52% от теоретическог

По литературным данным [3] этот ацеталь (IV) имеет следующи константы: т. кип. 181—182°; d_4^{20} 0,8579; n_D^{20} 1,4190.

Следует отметить, что из числа полученных четырех несимметричны ацетиленовых ацеталей при перегонке наиболее устойчивыми являютс

бутил- и изобутилдиметилацетиленилацетали. Кроме того, в данной работе показана возможность синтеза третичного симметричного, непредельного ацеталя [V].

При синтезе ацеталя (I) наблюдалось диспропорционирование несимметричного ацетиленового ацеталя с образованием диэтилового (VI) и диацетиленового (V) ацеталя. Строение ацеталя (V) доказано его синтезом, т. е. алкоголизом исходного изопропилдиметилацетиленилацеталя (II) в среде диметилацетиленилкарбинола.

ВЫВОДЫ

1. Получены этил-, изопропил, изобутил- и бутилдиметилацетиленилацетали; последний описан в литературе, а первые три представителя синтезированы впервые.

2. Впервые показана возможность синтеза симметричного ацетиленового ацеталя

$$CH_3 - CH(OC(CH_3)_2 - C \equiv CH)_2$$

3. Строение полученных ацеталей доказано гидролитическим расщеплением их на составные компоненты.

4. Впервые показано диспропорционирование несимметричных ацетиленовых ацеталей.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
17.I.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фаворский, Авт. свид. 31016 от 11. VII. 1932; М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ 23, 61 (1953).
2. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, 1952.
3. Н. А. Герштейн и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 18, 451 (1948).
4. М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, ЖОХ 16, 937 (1946).
5. M. Marcel Delepin. Bull. Soc. chim. (3) 25, 574 (1901).
6. М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, Синтезы органических соединений. Сб. II, Изд. АН СССР, 1952, стр. 154.
7. G. Amkins a. A. Wallach, J. Chem. Soc. 103, 1471 (1913).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

Г. Т. ПИЛЮГИН

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

СООБЩЕНИЕ 4. СИНТЕЗ N-*p*-ТОЛИЛ-5,6-БЕНЗОХИНАЛЬДИНИЙИОДИДА И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Получение четвертичных солей азотсодержащих гетероциклических оснований, содержащих арильные радикалы при гетероатоме азота, и их многообразные превращения в химии пока мало изучены. В 1936 г. Тодд, Бергель и Каримулла синтезировали нагреванием тиоацетамидов с хлорацетоном арилированные у азота четвертичные соли из производных тиазола [1]. Киприанов и Ушенко получили четвертичные соли с арильными радикалами у производных бензтиазола [2]. N-арилхинолиниевые четвертичные соли и их превращения почти неизвестны. Пилюгин и Крайнер получили перхлорат N-фенилхинальдиния, превратив его в карбоцианины хинолинового ряда с фенилом у гетероатома азота [3]; ими показано, что введение фенила вместо этила дало батохромное смещение максимума поглощения на 10 mμ.

Нами получен ряд арилированных четвертичных солей, производных хинолина, и показано, что реакция циклизации вторичных ароматических аминов в производные хинолина в присутствии паральдегида в кислой среде, с добавлением небольшого количества ароматического нитропроизводного, является общим закономерным явлением [4]. Систематическое исследование этого вопроса, несомненно, представляет научный интерес. Проведенная нами конденсация β-нафтил-*p*-толиламина с паральдегидом в присутствии соляной кислоты могла проходить в направлениио бразования следующих изомерных четвертичных солей

$(CH_3CHO)_3 + HCl$

(I)

(II)

Однако, как показали опыты, в наших условиях реакция циклизации протекала в сторону образования четвертичной соли N-*p*-толилбензохинальдиния (I). Других продуктов реакции обнаружено не было. Выделенная соль является мелкокристаллическим веществом и имеет относи-

тельно резкую т. пл. 185—186°, что указывает на ее однородность. Полученный из нее триметинцианиновый краситель с максимумом поглощения 644 mμ подтверждает ее строение. В случае иного строения соли N-β-нафтил-6-метилхинальдиния (II) максимум поглощения красителя был бы значительно меньше, так как подобный карбоцианин с α-нафтильным радикалом имеет максимум поглощения 622 mμ [5]. Строение выделенной четвертичной соли подтверждается и тем, что максимум поглощения красителя, полученного из аналогичной соли, но содержащей этильный радикал у гетероатома азота, составляет 634 mμ [6].

Из синтезированной впервые соли N-*p*-толилбензохинальдинийиодида нами проведены конденсации новых цианиновых красителей и получены их кривые спектров поглощения. При нагревании соли с этилортоформиатом в пиридине получен краситель симметричного строения бис-(1-*p*-толил-5,6-бензохинолин-2)-триметинцианиниодид [7]

$\overset{+}{N}$ — CH = CH — CH = N

$\bar{J}$

CH_3 CH_3

Кривая поглощения этого красителя была снята в растворе этилового спирта на спектродензографе. Кривая поглощения имеет два максимума абсорбции: 644 и 595 mμ. Максимум поглощения этого красителя, сравнительно с N-этильным, смещен в длинноволновую часть спектра на 10 mμ.

Конденсацией 1-*p*-толил-5,6-бензохинальдинийиодида с иодметилатом 2-β-ацетанилиновинил-3,3-диметилиндоленина и иодэтилатом 2-β-ацетанилиновинилбензтиазола получались красители несимметричного строения нагреванием в пиридине с несколькими каплями уксусного ангидрида [8]:

CH_3
H_3C—
$\overset{+}{N}$ — CH = CH — CH = N
$\bar{J}$ CH_3
CH_3

S
$\overset{+}{N}$ — CH = CH — CH = N
C_2H_5
$\bar{J}$
CH_3

Максимумы поглощения этих несимметричных красителей являются смещенными от аддитивной величины соответственных симметричных в ультрафиолетовую область спектра, первый на 18,5 мμ, второй на 5 мμ соответственно. Фениленовая группа в 5,6-положении хинолинового ядра батохромно смещает максимум поглощения несимметричных красителей на 4 и 8 мμ относительно аналога без фениленовой группы.

Конденсацией 1-*p*-толил-5,6-бензохинальдинийиодида с иодэтилатом 2-метилмеркаптобензтиазола получался краситель несимметричного строения N-*p*-толил-5,6-бензохинолин-2-(3-этилбензтиазол-2)-монометинцианиниодид

S

— CH =

$\overset{+}{N}$

N

C_2H_5

J

CH_3

с максимумом поглощения 495 мμ.

Нагреванием хинолинийиодметилата с четвертичной солью в присутствии едкого кали и этилата натрия был получен монометинцианин несимметричного строения [9]

— CH = N — CH_3

$\overset{+}{N}$

$\overline{J}$

CH_3

с максимумом абсорбции в растворе этилового спирта 578 мμ. При конденсации четвертичной соли в пиридине с *p*-диметиламинобензальдегидом получено стирильное производное

— CH = CH — N — CH_3

$\overset{+}{N}$

CH_3

$\overline{J}$

CH_3

с максимумом поглощения 543 мμ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

① **N-(*p*-толил)-5,6-бензохинальдинийиодид.** В трубку вносилось 4 г *p*-толил-β-нафтиламина, 3 мл бензола и 1,8 мл соляной кислоты (*d* 1,19), куда при ледяном охлаждении прибавлялось 2 мл паральдегида. Трубка запаивалась и содержимое нагревалось на кипящей водяной бане в течение 9—10 час. По окончании нагревания продукт конденсации представлял густую жидкость темнокоричневого цвета. После вскрытия трубки реакционная масса обрабатывалась несколько раз небольшими порциями эфира, который прибавлялся и хорошо размешивался с продуктом реакции, а затем сливался. Когда эфир переставал окрашиваться, масса становилась очень вязкой. Полученная масса технической четвертичной соли растворялась в небольшом количестве спирта и из хлорида переводилась в иодид, как менее растворимый, прибавлением 5 мл насыщенного раствора иодистого калия и нагреванием в течение 5—6 мин. на водяной бане. По охлаждении было прибавлено 50 мл дестиллированной воды, при этом, наряду с выпавшим мелкокристаллическим порошком четвертичной соли, часть продукта оставалась в виде темнокоричневой вязкой массы. Весь продукт реакции в виде водно-спиртового раствора нагревался до кипения и после 30 мин. кипячения фильтровался в горячем виде. При этом получался фильтрат желтого цвета, а на фильтре оставался в небольшом количестве полутвердый смолообразный продукт. Фильтрат упаривался на водяной бане до появления на поверхности жирной пленки и оставлялся кристаллизоваться на ночь. Выпавший из фильтрата желтый кристаллический осадок фильтровался и промывался эфиром. Температура плавления полученной четвертичной соли 185—186°. Оставшуюся на фильтре полутвердую массу растворяли в спирте, прибавляли небольшое колическо активного угля и нагревали при кипении несколько минут, после чего фильтровали горячим. По охлаждении выпадали кристаллы желтого цвета, которые имели т. пл. 187° и давали цианиновую конденсацию, идентичную с солью, полученной из первого фильтрата. Общий выход четвертичной соли 2,4 г, или 32% от теоретического.

Найдено %: J 30,74
$C_{21}H_{18}NJ$. Вычислено %: J 30,82

② **Бис-(1-*p*-толил-5,6-бензохинолин-2)-триметинцианиниодид.** 0,75 г *p*-толилбензохинальдинийиодида, 0,45 г ортомуравьиного эфира и 3 мл пиридина нагревались в колбочке с обратным холодильником в течение 25—30 мин. при непрерывном взбалтывании и кипении. По мере нагревания реакционная масса приобретала зеленоватую окраску, которая под конец нагревания переходила в интенсивно зеленую. По охлаждении образовавшийся краситель осаждался эфиром и растворялся в небольшом количестве спирта. Спиртовый раствор красителя оставлялся на ночь. На следующий день выпавший краситель фильтровался, промывался малым количеством спирта и эфира. Перекристаллизованный из спирта краситель представляет темнозеленые кристаллы с металлическим блеском. Т. пл. 225—227° с разложением. Выход 0,27 г, или 42,1% от теоретического. Максимум поглощения красителя в растворе этилового спирта 644 mμ.

Найдено %: J 17,76
$C_{43}H_{33}N_2J$. Вычислено %: J 18,01

③ **(1-*p*-толил-5,6-бензохинолин-2)-(1,3,3-триметилиндоленин-2)-триметинцианиниодид.** 0,5 г *p*-толилбензохинальдинийиодида, 0,44 г 2β-ацетанилиновинил-3,3-диметилиндолениниодметилата, 2 мл пиридина помещались в колбочку с обратным холодильником и нагревались на парафиновой бане при 120—130° в течение 20—25 мин. По мере нагревания масса приобретала фиолетовую окраску, которая под конец реакции перешла

в интенсивно фиолетовую с синим оттенком. По охлаждении краситель осаждался эфиром и растворялся в 3 мл спирта, разбавлялся 5 мл воды и нагревался до кипения. После охлаждения из спирто-водной смеси выпали красталлы красителя темнофиолетового цвета, которые фильтровались и промывались эфиром. Краситель перекристаллизовывался из спирта и представлял кристаллический порошок с металлическим блеском зеленого цвета. Спиртовый раствор красителя фиолетовый. Т. пл. 243—245° с разложением. Выход 0,21 г, или 29,0% от теоретического, в расчете на *p*-толилбензохинальдинийиодид. Кривая поглощения красителя была снята в растворе этилового спирта на спектродензографе. Максимум поглощения 576 mμ.

Найдено %: J 21,10
$C_{34}H_{31}N_2J$. Вычислено %: J 21,35

(1-*p*-толил-5,6-бензохинолин-2)-(3-этилбензтиазол-2)-триметинцианиниодид. 0,75 г *p*-толилбензохинальдинийиодида, 0,55 г 2β-ацетанилиновинилбензтиазолиодэтилата и 4 мл пиридина помещались в колбочку и нагревались на парафиновой бане при 130—135° в течение 20—25 мин. при частом взбалтывании. При нагревании реакционная масса приобрела устойчивую сине-фиолетовую окраску. По охлаждении краситель обрабатывался эфиром путем многократного размешивания с новыми порциями и сливания. Полученная масса красителя растворялась в небольшом количестве спирта при нагревании, осаждалась водой и краситель несколько раз промывался водой, пока вода почти не окрашивалась. Полученный порошок красителя перекристаллизовывался из спирта, после чего он представлял кристаллический продукт темнофиолетового цвета. Т. пл. 269—273° с разложением. Выход 0,29 г, или 35,4% от теоретического (в расчете на промежуточный продукт бензтиазола).

Максимум поглощения красителя 596 mμ.

Найдено %: J 20,89
$C_{32}H_{27}N_2SJ$. Вычислено %: J 21,20

(1-*p*-толил-5,6-бензохинолин-2)-(метилхинолин-2)-монометинцианиниодид. 0,5 г *p*-толилбензохинальдинийиодида, 0,26 г хинолинийиодметилата, 4 мл абсолютного спирта и 0,5 мл насыщенного раствора алкоголята натрия нагревались в течение 15 мин. при непрерывном встряхивании на кипящей водяной бане. По охлаждении реакционная масса обрабатывалась несколько раз эфиром, пока эфир не переставал окрашиваться. Образовавшийся краситель растворялся в 6 мл спирта при нагревании и оставлялся на ночь. На следующий день закристаллизовавшийся краситель фильтровался, промывался эфиром и небольшим количеством спирта. Краситель представляет кристаллический порошок фиолетового цвета. Спиртовый раствор окрашен в малиновый цвет. После перекристаллизации из спирта краситель имеет т. пл. 204—205° с разложением. Выход монометинцианина 0,28 г, или 39,80% от теоретического. Максимум поглощения 578 mμ.

Найдено %: J 22,33
$C_{33}H_{27}N_2J$. Вычислено %: J 21,94

(1-*p*-толил-5,6-бензохинолин-2)-(3-этилбензтиазол-2)-монометинцианиниодид. 0,7 г *p*-толилбензохинальдинийиодида, 0,5 г иодэтилата 2-метилмеркаптобензтиазола, 8 мл абсолютного спирта и 0,30 г безводного ацетата натрия нагревались в колбочке с обратным холодильником в течение 15 мин. при 110—115° на парафиновой бане, при взбалтывании. По охлаждении реакционная масса обрабатывалась эфиром до тех пор, пока эфир не переставал окрашиваться. Полученный осадок фильтровался, промывался эфиром и малым количеством спирта. После перекристаллизации из спирта получался лимонно-желтый кристаллический порошок с т. пл.

221°—224 (с разложением). Спиртовый раствор полученного красителя светложелтый. Выход 0,53 г, или 54,37% от теоретического. Максимум поглощения красителя в растворе этилового спирта 495 mμ.

Найдено %: J 21,91
$C_{30}H_{25}N_2SJ$. Вычислено %: J 22,17

(1-*p*-толил-5-6-бензохинолин-2)-*p*-диметиламиностирилиодид. 0,5 г *p*-толилбензохинальдинийиодида, 0,2 г *p*-диметиламинобензальдегида и 3 мл пиридина помещались в колбочку, соединенную с обратным холодильником, и нагревались на парафиновой бане при 120—130° в течение 30—40 мин. По мере нагревания реакционная масса приобретала малиновую окраску, которая к концу нагревания становилась более интенсивной. Образовавшийся краситель, по охлаждении, обрабатывался эфиром путем приливания, хорошего размешивания всей массы с эфиром и сливания последнего. Такая обработка проводилась до тех пор, пока эфир больше не окрашивался. Осадок красителя растворялся в небольшом количестве спирта при нагревании и оставлялся до следующего дня. Выпавший краситель фильтровался, промывался эфиром и малым количеством спирта. Краситель представляет игольчатые кристаллы зеленого цвета с металлическим блеском. Спиртовый раствор красителя окрашен в малиновый цвет. Краситель был перекристаллизован из спирта; т. пл. 289—291° с разложением. Выход красителя составлял 45% от теоретического. Максимум поглощения 543 mμ.

Найдено %: J 23,18
$C_{30}H_{27}N_2J$. Вычислено %: J 23,40

ВЫВОДЫ

1. Методом циклизации β-нафтил-*p*-толиламина синтезирована не описанная в литературе четвертичная соль N-*p*-толил-5,6-бензохинальдинийиодида.

2. Из четвертичной соли получено 6 следующих красителей: бис-(1-*p*-толил-5,6-бензохинолин-2)-триметинцианиниодид, с максимумом поглощения 644 mμ; (1-*p*-толил-5,6-бензохинолин2)-(-1,3,3-триметилиндоленин-2)-триметинцианиниодид, с максимумом поглощения 576 mμ; (1-*p*-толил-5,6-бензохинолин-2)-(3-этилбензтиазол-2)-триметинцианиниодид, с максимумом поглощения 596 mμ; (1-*p*-толил-5,6-бензохинолин-2)-(1-метилхинолин-2)-монометинцианиниодид, с максимумом поглощения 578 mμ; (1-*p*-толил-5,6-бензохинолин-2)-(3-этилбензтиазол-2)-монометинцианиниодид, с максимумом поглощения 495 mμ; (1-*p*-толил-5,6-бензохинолин-2)-*p*-диметиламиностирилиодид, с максимумом поглощения 543 mμ.

3. Показано, что наличие *p*-толильной группы вместо этильной у гетероатома азота бензохинальдиния влечет батохромное смещение максимума поглощения красителей.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
1.XI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. A. R. Todd, F. Bergel u. Karimullah, Ber. 69, 317 (1936).
2. А. И. Киприянов и И. К. Ушенко, ЖОХ 17, 2201 (1947).
3. Г. Т. Пилюгин и З. Я. Крайнер, ДАН 81, вып. 4, 609 (1951).
4. Г. Т. Пилюгин, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 353 (1952).
5. Г. Т. Пилюгин, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 512 (1952).
6. L. G. S. Brooker, F. L. White, R. H. Sprague, J. Am. Chem. Soc. 73, 1090 (1951).
7. W. König, Ber. 55, 3292 (1924); F. M. Hamer, J. Chem. Soc., 2797 (1927).
8. T. Ogata, Proc. Imp. Acad., Tokyo, 13, 325, 1937; C. 1932, II, 711; англ. пат. 344409; C. 1931, I, 3297; H. A. Piggot a. E. H. Rodd, U. S. pat. 2071898 (1937).
9. Decker, Ber. 24, 690 (1891); F. M. Hamer, J. Chem. Soc., 1008 (1939); A. Mithe, G. Book, Ber. 37, 2821 (1904); A. Kaufmann, E. Vonderwahl, Ber. 45, 1404 (1912).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

И. Н. НАЗАРОВ, Л. И. ШМОНИНА и И. В. ТОРГОВ

СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

СООБЩЕНИЕ XXI. КОНДЕНСАЦИЯ 1-ВИНИЛ-9-МЕТИЛ-$\Delta^{1,6}$-ГЕКСАЛИНА С α, β-НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ. СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ КЕТОНОВ С ГИДРИРОВАННЫМИ СКЕЛЕТАМИ ЦИКЛОПЕНТАНОФЕНАНТРЕНА И ХРИЗЕНА*

В предыдущих сообщениях был описан синтез бициклических диенов (I), (II), (III) и (IV), сравнительно легко вступающих в конденсацию не только с цитраконовым и малеиновым ангидридами, но также и с α,β-непредельными циклическими кетонами (VI) — (X) и дикетонами (XI)—(XII) [1]:

CH_3 O CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 O O

(I) (II) (III) (IV) (V)

O CH_3 O CH_3 O O CH_3 O O CH_3 O CH_3 O O CH_3

(VI) (VII) (VIII) (IX) (X) (XI) (XII)

Таким путем удалось впервые осуществить полный синтез многочисленных стероидных кетонов, имеющих гидрированные скелеты циклопентанофенантрена, хризена и бензфлюорена с ангулярными метильными группами.

В большинстве случаев в результате конденсации бициклических диенов (I — IV) с α, β-непредельными циклическими кетонами (VI—X) получалась смесь изомерных стероидных кетонов, которые, как было доказано [2], различаются между собой либо пространственной конфигурацией, либо положением двойных связей. Изомерные стероидные кетоны, являющиеся продуктами конденсации диенонов (I) и (II) с 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-оном (VII) и 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном (VIII), обладают так называемой «перевернутой» структурой, т. е. имеют кетонную группу в кольце D в положении 15, как, например:

---

* Статья печатается свыше установленного объема по решению редколлегии.

Подобным образом, вероятно, проходит конденсация бициклических диенов (I — IV) и с другими α, β-непредельными циклическими кетонами, т. е. в этих случаях также должны преобладать изомеры с «перевернутым» кольцом D.

Настоящая работа посвящена исследованию конденсации α,β-непредельных циклических кетонов (VII — XII) с 1-винил-9-метил-$\Delta^{1,6}$-гексалином (V), который был получен аналогично бициклическим диенам (I — IV) по пути, изображенному следующей схемой:

(XIII) $\xrightarrow{H_2,\ Pt}$ (XVI)

(XIII) $\xrightarrow{C_2H_2,\ Na,\ NH_3}$ (XIV)

(XV) $\xleftarrow{H_2,\ Pd}$ (XIV) $\xrightarrow{3H_2,\ Pt}$ (XVII)

(XV) $\xrightarrow{-H_2O,\ KHSO_4}$ (V) → (XVIII), т. пл. 119–120°

(XIX) B; (XIX) A, т. пл. 161–162° → (XX), т. пл. 159–163° $\xrightarrow{Ni,\ 360-400^\circ}$ (XXI)

При нагревании в автоклаве дивинила с 4—5-кратным избытком метилциклогексенона (X) при температуре 245—250° в течение 2 час. получается описанный ранее [1] цис-9-метил-Δ^6-окталон-1 (XIII), при гидрировании которого с Pt-катализатором поглощается 1 моль водорода и образуется цис-9-метилдекалон-1 (XVI). При конденсации метилокталона (XIII) с ацетиленидом натрия в жидком аммиаке образуется с выходом в 80% 1-этинил-9-метил-Δ^6-окталол-1 (XIV), при селективном гидрировании которого с Pd-катализатором (1 моль водорода) количественно получается 1-винил-9-метил-Δ^6-окталол-1 (XV), а при исчерпывающем гидрировании поглощается 3 моля водорода и образуется 1-этил-9-метил-1-декалол (XVII). При дегидратации винилокталола (XV) в вакууме при помощи прокаленного, мелко растертого бисульфата калия при температуре 130—140° получается с выходом ~70% 1-винил-9-метил-$\Delta^{1,6}$-гексалин (V), легко вступающий в диеновые конденсации с α,β-непредельными циклическими катонами (VII — XII), а также с малеиновым и цитраконовым ангидридами. Винилгексалин (V) конденсируется с малеиновым ангидридом уже при комнатной температуре с разогреванием и дает при этом кристаллический ангидрид 13-метил-$\Delta^{4,6}$-декагидрофенантрен-1,2-дикарбоновой кислоты (XVIII).

Так же легко реагирует с винилгексалином (V) и цитраконовый ангидрид, образуя кристаллическую смесь изомеров, имеющих строение, по всей вероятности, (XIX A) и (XIX B). Из этой смеси удалось выделить ангидрид (XIX A), который был омылен в отвечающую ему кислоту (XX). Строение последней было доказано дегидрированием с никелем Ренея в бензоле при 360—400° в 1-метилфенантрен (XXI). Изомерный ангидрид (XIX B) не удалось выделить в этом случае, но наличие его подтверждается аналогичным примером конденсации цитраконового ангидрида с винилциклогексеном, проведенной недавно в нашей лаборатории. При этом были выделены оба теоретически возможные изомеры.

Конденсация винилгексалина (V) с 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-оном (VII) при 150° дала с выходом ~60% кристаллическую смесь кетонов, из которой было выделено два изомера 10,14-диметил-$\Delta^{2,9}$-кардостерадиен-15-она (XXII A) и (XXII B). При гидрировании их с Pt-катализатором в спирте поглощался только 1 моль водорода, т. е. двойная связь в положении 9—11 не затрагивалась. Полученные при этом кетоны (XXIII A) и (XXIII B) при кипячении с соляной и уксусной кислотами изомеризуются с перемещением двойной связи в кетоны (XXIII C) и (XXIII D), которые оказались идентичными с кетонами, полученными одновременно в нашей лаборатории другим путем, и строение которых было доказано [3]. Тем самым оказывалось установленным и строение кетонов (XXII A) и (XXII B) (см. схему на стр. 1077).

Кетон (XXIII A) при гидрировании с Pt-катализатором в уксусной кислоте поглотил 1 моль водорода и дал сполна насыщенный кетон (XXIV) Это первый случай, когда удалось прогидрировать $\Delta^{9(11)}$-двойную связь в такого рода стероидных кетонах. В этих же условиях кетоны (XXIIIC) и (XXIII D) совершенно не гидрировались, а кетон (XXIII B) частично изомеризовался с перемещением двойной связи в кетон (XXIII D).

Конденсация винилгексалина (V) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном (VIII) (при 170°) также привела к получению двух изомеров 10,14,17-триметил $\Delta^{2,9}$-кардостерадиен-15-она (XXV A) и (XXV B). При гидрировании в спирте с Pt-катализатором они поглотили по 1 молю водорода и дали, соответственно, кетоны (XXVI A) и (XXVI B). Кетон (XXVI A) оказался идентичным с кетоном, полученным одновременно в нашей лаборатории другим путем [2] и строение которого было доказано. Таким образом, вопрос о структуре исходного кетона (XXV A) был решен. Интересно отметить, что в этом случае, а как мы увидим ниже и в случае кетона (XXV B), перемещение двойной связи из положения 9—11 в положение 8—9 происходит уже в процессе диенового синтеза. Анало-

H_3C (V) + H_3C O (VII)

150° | 6 час.

(XXIV) т. пл. 117,5–118°

H_2, AcOH, Pt

(XXIII A) т. пл. 114–115° ← H_2 Pt, EtOH ← (XXII A) т. пл. 128–129°

(XXII B) т. пл. 163–164° → H_2 Pt, EtOH → (XXIII B) т. пл. 125–126°

HCl

HCl или Pt, AcOH (H_2)

(XXIII C) т. пл. 52–54°

(XXIII D) т. пл. 95–96°

гичный пример был нами обнаружен также при конденсации 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном (X) и описан в предыдущем сообщении [4].

Что касается кетона (XXV B), то рядом реакций его удалось превратить в 3'-метил-1,2-циклопентанофенантрен (XXVIII), так называемый углеводород Дильса. Именно, восстановление кетона (XXV B), по Кижнеру, дало углеводород (XXVII), который дегидрировался при 350° с палладием на угле. Реакционная смесь хроматографировалась, причем был выделен углеводород Дильса (XXVIII). Температура плавления углеводорода и его тринитробензолата совпали с литературными данными, а соответстующие пробы смешения не дали депрессии. Таким образом, кетон (XXV B) также обладает «перевернутой» структурой (см. схему на стр. 1078).

Следует отметить, что второй путь доказательства строения кетонов (XXVI), примененный нами ранее, именно окисление кольца D щелочным раствором иода с последующим дегидрированием образовавшейся дикарбоновой кислоты в метилэтилфенантрен, не дал желаемых результатов. При окислении получались иодсодержащие продукты, не пригодные для последующего дегидрирования.

При нагревании с соляной и уксусной кислотами оба кетона (XXVI A) и (XXVI B) не изменяются. Равным образом они не гидрируются с Pt-катализатором в уксусной кислоте. Указанные факты заставляют признать, что в этих кетонах, а следовательно, и в кетонах, (XXV A) и (XXV B), двойная связь находится не в положении 9—11, как обычно, а в положе-

(V) + (VIII) —170°, 10 час.→ (XXV A) т. пл. 143–144° —H_2, Pt, EtOH→ (XXVI A) т. пл. 122–123°

(XXV B) т. пл. 122–123° —H_2, Pt, EtOH→ (XXVI B) т. пл. 127–128°

(XXV B) —NH_2—NH_2→ (XXVII) —Pd/c, 350°→ (XXVIII)

(XXIX)

нии 8—9. В противном случае эти кетоны подвергались бы изомеризации. Перемещение двойной связи произошло, очевидно, в процессе диенового синтеза. Отличие кетонов (XXV B) и (XXVI B) от изомерных им кетонов (XXV A) и (XXVI A) с наибольшей вероятностью можно объяснить различным пространственным положением заместителей при C_{13}—C_{14}. Отличие же кетона (XXVI B) от ранее полученного в нашей лаборатории кетона (XXIX) [2] объясняется, по всей вероятности, различным пространственным расположением метильной группы при C_{17}.

При конденсации винилгексалина (V) с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном (X) при 170° удалось выделить три изомерных кетона (XXX A), (XXX B) и (XXX C). При гидрировании с Pt-катализатором в спирте все три изомера присоединяют по одной молекуле водорода с образованием кетонов (XXXI A), (XXXI B) и (XXXI C). При кипячении с соляной и уксусной кислотами два первых кетона изомеризуются с перемещением двойной связи, соответственно, в кетоны (XXXI D) и (XXXI E).

Кетон (XXXI D) оказался идентичным с кетоном, одновременно полученным в нашей лаборатории другим путем [4]. Строение кетонов (XXX B) и (XXX C) остается пока невыясненным.

При действии магнийбромметила на кетон (XXX A) проходит нормальная реакция с образованием третичного карбинола (XXX D). Однако дегидратация его и последующее дегидрирование привели в результате не к ожидаемому 4-метилхризену, но к хризену (выделен в небольших количествах), т. е. в процессе дегидрирования метильная группа отщепляется.

H_3C ; CH_3 ; CH_3 ; OH ; H

(XXX D), т. пл. 158–159°

CH_3MgBr

H_3C (V) + H_3C O (X)

170° | 10 час.

H_3C ; CH_3 ; O ; H

(XXX A), т. пл. 130–130°,5

Кетон (XXX B) т. пл. 118–119°

Кетон (XXX C) т. пл. 133–133°,5

H_2 | Pt, EtOH

H_3C ; CH_3 ; O ; H

(XXXI A), т. пл. 119–120°

Кетон (XXXI B) т. пл. 114–115°

Кетон (XXXI C) т. пл. 132–133°

HCl или Pt, AcOH (H_2)

HCl

H_3C ; CH_3 ; O ; H

(XXXI D), т. пл. 137–138°

Кетон (XXXI E) т. пл. 121–121°,5

Не изомеризуется

Все кетоны (XXXI A, B и C) не гидрируются с Pt-катализатором в уксусной кислоте. Надо особо отметить, что двойная связь в положении 8—9 и 9—11 в стероидных кетонах гидрируется вообще плохо. Это обстоятельство связано, повидимому, с их пространственной конфигурацией и сильной экранированностью двойной связи. Впрочем, и природные транс-соединения, имеющие двойную связь в положениях 7—8, 8—9 и 9—11, также не гидрируются в обычных условиях с Pt- или Pd-катализаторами. Таковы $\Delta^{7(8)}$- и $\Delta^{8(9)}$-холестеноны и др. [5].

При конденсации винилгексалина (V) с Δ^1-циклогексеноном (IX) была получена некристаллизующаяся смесь изомерных кетонов, из которой удалось получить индивидуальный семикарбазон с т. пл. 237—237,5° (XXXII). При конденсации винилгексалина (V) с *p*-бензохиноном (XI), при температуре 65° с выходом 30%, образуется 10-метил-$\Delta^{2,9,16}$-кардохризатриен-15,17а-дион (XXXIII). Подобная конденсация винилгексалина (V) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-4,5-дионом (XII) дает 10,14,17-триметил-$\Delta^{2,9}$-кардостерадиен-15,16-дион (XXXIV), который легко изомеризуется в соответствующий кетоэнол (XXXV) под влиянием

(XXXIII) т. пл. 108—118°

(XXXV) т. пл. 131—132°

65°

Пиперидин

(XXXII) Выделен в виде семикарбазона (т. пл. 247°)

170°

(V)

100°

(XXXIV) т. пл. 100—110°

пиперидина. Подобные изомеризации наблюдались нами и раньше [6]. В заключение следует отметить, что дегидратация винилокталола (XV) должна проводиться в строго определенных условиях, в противном случае полученный при этом винилгексалин (V) может быть сильно загрязнен изомерными углеводородами, не способными вступать в диеновую конденсацию даже с малеиновым ангидридом. Именно этим обстоятельством и объясняется неудачная попытка Бутца [7] осуществить конденсацию винилгексалина (V) с 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-оном (VII), так как он избрал мало пригодный метод дегидратации винилокталона (XV) при помощи трехбромистого фосфора и получил смесь неактивных в диеновом синтезе углеводородов с ничтожным содержанием винилгексалина (V).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применявшиеся в данной работе 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-он (X) [т. кип. 66—67° (15 мм); n_D^{20} 1,4860], Δ^1-циклогексенон (IX) [т. кип. 83° (40 мм); n_D^{20} 1,4845] и 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-он (VII) [т. кип. 57° (15 мм); n_D^{20} 1,4778] получались по способу, разработанному в нашей лаборатории [8]. 1,3-Диметил-Δ^1-циклопентен-5-он (VIII) [т. кип. 164—165°; n_D^{20} 1,4672] получался циклизацией аллилизопропенилкетона [8]. 1,3-Диметил-Δ^1-циклопентен-4,5-дион (XII) (т. пл. 65—66°) получался окислением 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-она при помощи двуокиси селена [9]. Цитраконовый ангидрид [т. кип. 81° (2 мм); n_D^{20} 1,4710] получен по способу Шрайнера [16].

Конденсация 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она (X) с дивинилом. Смесь 582 г 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она (X), 75 г дивинила и 2,5 г диэтиланилина нагревалась 2 часа при температуре 245—250° во вращающемся автоклаве из нержавеющей стали. В результате разгонки реакционной смеси в вакууме получено обратно 543 г 1-метилциклогексенона и выделено 26,5 г продукта реакции с т. кип. 93—95° (4 мм) [выход 45% на прореагировавший кетон]. Всего таким образом было получено 338 г цис-9-метил-Δ^6-окталона-1 (XIII) в виде довольно подвижной жидкости с характерным запахом; т. кип. 82—84° (2 мм); n_D^{20} 1,5050.

Найдено %: C 80,8; H 10,2
$C_{11}H_{16}O$. Вычислено %: C 80,5; H 9,8

Семикарбазон цис-9-метил-Δ^6-окталона-1 плавился при 225° с небольшим разложением (в запаянном капилляре).

Найдено %: N 19,0; 18,95
$C_{12}H_{12}ON_3$. Вычислено %: N 19,0

Бутц [10] дает для цис-9-метил-Δ^6-окталона-1 следующие константы: т. кип. 67° при 0,5 мм; n_D^{20} 1,5042; для семикарбазона т. пл. 224,8—225°.

Гидрирование цис-9-метил-Δ^6-окталона-1 (XIII). 1,6 г окталона (XIII) гидрировались в 5 мл спирта в присутствии платинового катализатора. Гидрирование продолжалось 40 мин. и при этом поглотилось 245 мл водорода (18°, 760 мм) против 238 мл по теории. Перегонка дала 1,3 г цис-9-метилдекалона-1 (XVI) с т. кип. 84—86° (3 мм); n_D^{20} 1,4950.

Найдено %; C 79,7; 79,7; H 10,8: 10,9
$C_{11}H_{18}H$. Вычислено %: C 79,5; H 10,8

Динитрофенилгидразон, перекристаллизованный из метанола, плавился при 159—160°. По литературным данным [11], метилдекалон (XVI) имеет т. кип. 72—73° (0,8 мм); n_D^{20} 1,4895; его динитрофенилгидразон плавится при 162,4—165,2°.

Конденсация цис-9-метил-Δ^6-окталона-1 (XIII) с ацетиленом. а) В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой, термометром и трубкой для пропускания ацетилена, поместили раствор 115 г окталона (XIII) в 200 мл абсолютного эфира, охладили колбу смесью твердой углекислоты и метанола (—70°) и насыщали раствор ацетиленом в течение часа (~40 л). Затем при непрерывном перемешивании и пропускании ацетилена к раствору кетона прибавляли суспензию третичного гептилата калия (56 г калия растворили при нагревании в 350 мл 2-метил-2-гексанола) в 1 л абсолютного эфира и продолжали пропускать ацетилен (3—5 л/час) еще 13 час. при —70°. Затем смесь была оставлена на ночь и на следующий день пропускали ацетилен (3—5 л/час) при —5° в течение 8 час. Реакционную смесь разлагали 150 мл воды, отделили эфирный слой, а водный слой экстрагировали эфиром. Соединенные эфирные вытяжки нейтрализовали уксусной кислотой, сушили сульфатом натрия, отгоняли эфир и остаток разгоняли в вакууме. Получено обратно 23 г окталона (XIII) и 80 г 1-этинил-9-метил-Δ^6-окталола-1 (XIV), представляющего собой бесцветную густую жидкость с характерным запахом, дающую обильный осадок с аммиачным раствором окиси серебра. Выход 80%, считая на вступивший в реакцию кетон; т. кип. 98—99° (1,5 мм); n_D^{20} 1,5240.

Найдено %. C 82,3; 82,3; H 9,7; 9,5
$C_{13}H_{18}O$. Вычислено %: C 82,1; H 9,5

Бутц и сотрудники [11] дают для карбинола (XIV) следующие константы: т. кип. 76—78° (0,3 мм); n_D^{20} 1,5275.

б) В описанную выше колбу поместили 1000 мл жидкого аммиака и при —70° при перемешивании прибавили частями 38 г металлического натрия. Смесь перемешивали 20 мин., после чего в нее пропускался ацетилен со скоростью 25—30 л/час в течение 3,5 час. Затем уменьшили скорость пропускания ацетилена до 15 л/час и в течение 2 час. прибавили раствор 133 г окталона (XIII) в 150 мл абсолютного эфира. После подачи окталона в течение 1,5 часа продолжали пропускать ацетилен с той же скоростью, после чего смесь оставили на ночь при —70°. На другой день перемешивание и пропускание ацетилена (15 л/час) продолжали 2 часа

при —60°, убрали охлаждение и, когда температура смеси повысилась до —35°, разлагали реакционную смесь осторожным прибавлением 150 г хлористого аммония. После того как аммиак улетучился и температура повысилась до 0°, прибавили 200 мл эфира и 300 мл воды. Эфирный слой отделили, водный слой экстрагировали эфиром, соединенные вытяжки сушили сульфатом натрия, отгоняли растворитель и остаток разгоняли в вакууме. Получено 125 г (86% от теоретического) 1-этинил-9-метил-Δ^6-окталола-1 (XIV) с т. кип. 97—99 (2 мм); n_D^{20} 1,5245.

Исчерпывающее гидрирование 1-этинил-9-метил-Δ^6-акталола-1 (XIV). 1,5 г ацетиленового спирта (XIV) гидрировались в 8 мл спирта в присутствии платинового катализатора. Поглотилось 587 мл водорода (21°, 760 мм) против 572 мл по теории. После отгонки спирта и перегонки продукта в вакууме получено 1,2 г 1-этил-9-метил-1-декалола (XVII) в виде бесцветной густой жидкости с характерным запахом; т. кип. 83—84° (0,05 мм); n_D^{20} 1,5060.

Найдено %: C 79,3; 79,3; H 12,3; 12,3
$C_{13}H_{24}O$. Вычислено %: C 79,6; H 12,25

При стоянии через три месяца жидкость частично закристаллизовалась. Кристаллы, будучи промыты эфиром, плавились при 62—63°.

Найдено %: C 79,8; 79,65; H 12,3; 12,0
$C_{13}H_{24}O$. Вычислено %: C 79,6; H 12,25

Этилдекалол (XVII) получен, по всей вероятности, в виде двух стереоизомеров, отличающихся между собой конфигурацией при C_1. Следовательно, и исходный ацетиленовый спирт (XIV) должен представлять собой смесь пространственных изомеров с различной конфигурацией при C_1.

Получение 1-винил-9-метил-Δ^6-окталола-1 (XV). 80 г ацетиленового спирта (XIV) гидрировались в 100 мл спирта в присутствии палладия на углекислом кальции. Гидрирование продолжалось 3,5 часа и было прервано, когда поглотилось 9,70 л водорода (21°, 760 мм), так как проба на тройную связь была отрицательной (по теории должно было поглотиться 10,1 л водорода). После фильтрования, отгонки спирта и перегонки в вакууме было получено 77 г 1-винил-9-метил-Δ^6-1-окталола (XV), представляющего собой густую бесцветную жидкость со слабым запахом; т. кип. 91—93° (2 мм); n_D^{20} 1,5215.

Найдено %: C 81,2; H 10,4
$C_{13}H_{20}O$. Вычислено %: C 81,25; H 10,4

Бутц и сотрудники [12] дают для карбинола (XV) следующие константы: т. кип. 76—80° (0,3 мм); n_D^{20} 1,5226.

Дегидратация 1-винил-9-метил-Δ^6-1-окталола (XV). Смесь 4,5 г винилового спирта (XV), 2,5 г мелко растертого бисульфата калия нагревалась при 130—140° в течение 30 мин. в вакууме 100—110 мм. Затем продукт отгонялся из реакционной смеси при 3 мм, сушился хлористым кальцием и перегонялся вновь. Получено 3 г 1-винил-9-метил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (V), представляющего собой слегка желтоватую подвижную жидкость с характерным запахом; выход 75%; т. кип. 74—74,5° (1 мм); n_D^{20} 1,5250.

Найдено %: C 89,4; 89,4; H 10,7; 10,5
$C_{13}H_{18}$. Вычислено %: C 89,65; H 10,35

Конденсация 1-винил-9-метил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (V) с малеиновым ангидридом. 0,3 г 1-винил-9-метил-$\Delta^{1,6}$-гексалина смешали с 0,17 г малеинового ангидрида. Наблюдалось заметное разогревание. Для завершения реакции смесь, разбавленная 1 мл абсолютного бензола, нагревалась

на кипящей водяной бане в запаянной ампуле 3 часа. После испарения бензола масса закристаллизовалась. Двойная кристаллизация из гексана дала чистый ангидрид 13-метил-$\Delta^{4,6}$-декагидрофенантрен-1,2-дикарбоновой кислоты (XVIII) с т. пл. 119—120° (в запаянном капилляре).

Найдено %: С 75,15; Н 7,4
$C_{17}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 75,00; Н 7,4

Конденсация 1-винил-9-метил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (V) с цистраконовым ангидридом. а) Смесь 1,6 г винилгексалина (V) и 1,2 г цитраконового ангидрида в 2 мл абсолютного бензола была оставлена в запаянной ампуле при комнатной температуре в течение суток и затем нагревалась при 100° в течение 7 час. После удаления бензола остаток закристаллизовался. Получено 0,8 г смеси ангидридов (XIX A) и (XIX B) с т. пл. 133—145°, в которой преобладает ангидрид (XIX A). Общий выход 30%. Кристаллизация из гексана дала кристаллы с т. пл. 135—150° (в запаянном капилляре):

Найдено %: С 75,9; Н 7,9
$C_{18}H_{22}O_3$. Вычислено %: С 75,5; Н 7,7

При дальнейшей перекристаллизации из гексана было выделено небольшое количество индивидуальных кристаллов с т. пл. 161—162° (в запаянном капилляре).

Найдено %: С 75,6; 75,8; Н 7,7; 7,8
$C_{18}H_{22}O_3$. Вычислено %: С 75,5; Н 7,7

б) Смесь 6,5 г винилгексалина (V), 4,2 г цитраконового ангидрида и 3 мл абсолютного бензола была оставлена на двое суток в запаянной ампуле при комнатной температуре. При этом смесь частично закристаллизовалась и было выделено 3,5 г кристаллов с т. пл. 120—135°. Жидкая часть, оставшаяся после отделения кристаллов, нагревалась 6 час. на кипящей водяной бане в запаянной ампуле. После отгонки бензола оставшаяся жидкость не закристаллизовалась; к ней было добавлено 2 г цитраконового ангидрида и нагревание продолжено еще 6 час. при 125°. После отгонки избытка цитраконового ангидрида и обработки остатка абсолютным метанолом выделено еще 0,3 г кристаллов с т. пл. 105—135°; выход 36%. Фракционная кристаллизация из смеси гексана с бензолом не привела к выделению индивидуального продукта. Были получены смеси кристаллов со следующими температурами плавления (в запаянном капилляре): 159—163°; 153—162°; 134—139°.

Омыление ангидридов (XIX A) и (XIX B). 0,3 г кристаллической смеси ангидридов с т. пл. 134—139° нагревались с 12 мл 50%-ной уксусной кислоты 6 час. при 90° и 3 часа при 103—105°. Выпавшие после охлаждения кристаллы были перекристаллизованы из 50%-ной уксусной кислоты и после сушки плавились при 159—163° (в запаянном капилляре).

Найдено %: С 70,8; 70,95; Н 8,1; 8,1
$C_{18}H_{24}O_4$. Вычислено %: С 71,0; Н 7,9

Кристаллические смеси ангидридов с т. пл. 159—163° и 153—162° были также подвергнуты омылению в указанных условиях. В обоих случаях выделены кристаллы кислоты с т. пл. 159—163°, которые не давали депрессии с анализированным образцом.

Тот факт, что различные смеси ангидридов при омылении дают одно и то же вещество, говорит, повидимому, за то, что соответствующие им кислоты имеют близкие температуры плавления и одинаковую растворимость и поэтому не разделяются, давая постоянную смесь с т. пл. 159—163°.

Дегидрирование и декарбоксилирование 2,13-диметил-$\Delta^{4,6}$-декагидрофенантрен-1,2-дикарбоновой кислоты (XX). 0,7 г описанной выше

кислоты (т. пл 150—163°), 25 мл сухого бензола и 3 г никелевого катализатора нагревались в автоклаве емкостью 200 мл 17 час. при 360—380°, 3 часа при 380—400° и 3,5 часа при 400—410°. После испарения бензола получено 0,5 г вязкой темной массы, из которой через 10—12 час. выделено 100 мг кристаллов сырого 1-метилфенантрена (XXI). После трех перекристаллизаций из метанола получено 60 мг кристаллов с т. пл. 120—122° (в запаянном капилляре).

Найдено %: C 93,55; 93,8; H 6,40; 6,5
$C_{15}H_{12}$. Вычислено %: C 93,75; H 6,25

Пикрат имеет т. пл. 132° (из спирта).

По литературным данным 1-метилфенантрен имеет т. пл. 118° [13], 120—121° [14], пикрат — т. пл. 135—136° [13], 139° [14].

2-Метилфенантрен плавится при 56-57°; пикрат — при 118—119° [15].

Конденсация 1-винил-9-метил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (V) с 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-оном (VII). Смесь 10 г винилгексалина (V) и 20 г метилциклопентенона (VII) нагревалась 6 час. при 150° в стеклянной ампуле в атмосфере углекислоты. После отгонки в вакууме 15 мм избыточного метилциклопентенона (17 г) остаток закристаллизовался. Получено 8,6 г (55% от теоретического) смеси изомерных стероидных кетонов (XXII A) и (XXII B) с т. пл. 90—123°. Всего подобным образом получено 24 г смеси изомеров, которые были подвергнуты фракционной кристаллизации. Выделено 6 г кетона (XXII A) с т. пл. 128—129° и 4 г кетона (XXII B) с т пл. 163—164°.

Анализ кетона (XXII A)

Найдено %: C 84,3; 84,3; H 9,7; 9,8
$C_{19}H_{26}O$. Вычислено %: C 84,4; H 9,6

Анализ кетона (XXII B)

Найдено %: C 84,1; 84,2; H 9,6; 9,7
$C_{19}H_{26}O$. Вычислено %: C 84,4; H 9,6

Гидрирование кетонов (XXII A) и (XXII B). 1,4 г кетона (XXII A) с т. пл. 128—129° в 40 мл метанола гидрировались с платиновым катализатором по Адамсу. Гидрирование закончилось за 1,5 часа, причем поглотилось 146 мл водорода (26°, 755 мм) против 128 мл по теории. После обычной обработки и кристаллизации из метанола получено 1,2 г кетона (XXIII A) с т. пл. 114—115°.

Найдено %: C 84,0; H 10,4
$C_{19}H_{28}O$. Вычислено %: C 83,8; H 10,3

Подобным же образом при гидрировании 0,8 г кетона (XXII B) с т. пл. 163—164° получено 0,7 г кетона (XXIII B) с т. пл. 125—126°.

Найдено %: C 83,8; H 10,4
$C_{19}H_{28}O$. Вычислено %: C 83,8; H 10,3

Гидрирование кетона (XXIII A). 200 мг кетона (XXIII A) с т. пл. 114—115° в 5 мл уксусной кислоты гидрировались с платиновым катализатором по Адамсу (50 мг). После обычной обработки и кристаллизации из петролейного эфира выделено 55 мг кетона (XXIV) с т. пл. 117,5—118°.

Найдено %: C 83,1; 83,2; H 11,3; 11,45
$C_{19}H_{30}O$. Вычислено %: C 83,2; H 10,95

Проба смешения полученного кетона (XXIV) с исходным дала депрессию (расплавилась при 106—110°).

Изомеризация кетона (XXIII A). Смесь 0,7 г кетона (XXIII A) с т. пл. 114—115°, 13 мл уксусной кислоты, 11 мл концентрированной соляной кислоты и 15 мл толуола кипятилась с обратным холодильником 10 час. Толуольный слой отделили, нейтрализовали взбалтыванием с 5%-ным едким натром, фильтровали и отгоняли растворитель. Остаток после кристаллизации из петролейного эфира дал 0,5 г кетона (XXIII C) с т. пл. 52—54°. Проба смешения с кетоном, полученным в нашей лаборатории одновременно другим путем [3], депрессии температуры плавления не дала. Кетон (XXIII C) не гидрируется с Pt-катализатором в уксусной кислоте.

Изомеризация кетона (XXIII B). а) Изомеризация проводилась под влиянием соляной кислоты, как описано выше. Из 100 мг кетона (XXIII B) с т. пл. 125—126° выделено 30 мг кетона (XXIII D) с т. пл. 95—96°. Проба смешения с кетоном, полученным в нашей лаборатории одновременно другим путем [3] и плавившимся при 92—93°, депрессии не дала.

б) 200 мг кетона (XXIII B) с т. пл. 125—126° в 5 мл уксусной кислоты встряхивались в атмосфере водорода в присутствии 50 мг окиси платины, по Адамсу, в течение 2 час. После обычной обработки и кристаллизации из петролейного эфира получено 20 мг исходного кетона (т. пл. 119—121°, проба смешения) и 100 мг кетона (XXIII D) с т. пл. 92—94°. Проба смешения с описанным выше образцом кетона депрессии температуры плавления не дала.

Конденсация 1-винил-9-метил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (V) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном (VIII). Смесь 6 г триена (V) и 24 г 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-она (VIII) (т. кип. 164—165°; n_D^{20} 1,4672) нагревалась 10 час. при 170° в стеклянной ампуле в атмосфере углекислоты. После отгонки в вакууме 15 мм избыточного кетона (18 г) к остатку прибавили 10 мл смеси петролейного эфира с бензолом (10 : 1), причем масса частично закристаллизовалась. В результате фракционной кристаллизации из метанола было выделено 1,3 г кетона (XXV A) с т. пл. 143—144° и 1,6 г кетона (XXV B) с т. пл. 122—123°.

Анализ кетона (XXV A)

Найдено %: C 84,4; 84,6; H 9,8; 9,95
$C_{20}H_{28}O$. Вычислено %: C 84,5; H 9,9

Анализ кетона (XXV B)

Найдено %: C 84,4; 84,5; H 9,8; 9,9
$C_{20}H_{28}O$. Вычислено %: C 84,5; H 9,9

Производных по карбонильной группе получить не удалось.

Гидрирование кетона (XXV A). 150 мг кетона (XXV A) с т. пл. 143—144° в 10 мл спирта гидрировались с платиновым катализатором по Адамсу (10 мг). Гидрирование закончилось в 5 мин. Поглотилось 14,1 мл водорода (22°, 760 мм) против 14,7 мл по теории (учитывая водород на восстановление окиси платины). После обычной обработки и кристаллизации из петролейного эфира получено 70 мг кетона (XXVI A) с т. пл. 122—123°.

Найдено %: C 83,6; H 10,5
$C_{20}H_{30}O$. Вычислено %: C 83,9; H 10,5

Проба смешения с кетоном, полученным в нашей лаборатории другим путем [2], депрессии температуры плавления не дала.

Попытка изомеризации кетона (XXVI A) кипячением с соляной и уксусной кислотами не дала результатов; кетон возвращался неизменен-

ным. Кетон также не гидрируется с платиновым катализатором в уксусной кислоте.

Гидрирование кетона (XXV B). 150 мг кетона (XXV B) с т. пл. 122—123° гидрировались в спирте, как описано выше. Получено 60 мг кетона (XXVI B) с т. пл. 127—128°.

Найдено %: C 83,8; 83,9; H 10,5; 10,7
$C_{20}H_{30}O$. Вычислено %: C 83,9; H 10,5

Проба смешения с исходным кетоном плавилась при 104—117°. Кетон (XXVI B) не гидрируется с платиновым катализатором в уксусной кислоте и не изомеризуется при кипячении с соляной и уксусной кислотами.

Попытка окисления кетона (XXV B) иодом и щелочью. К раствору 1 г кетона (XXV B) с т. пл. 122—123° в 25 мл метанола при перемешивании прибавляли растворы 2,65 г иода в 25 мл метанола и 5 г едкого кали в 10 мл воды и 15 мл метанола. Прибавление вели при 20° в течение 50 мин., следя за тем, чтобы иод находился в избытке. После прибавления половины растворов начал выпадать осадок, количество которого постепенно увеличивалось. После 5-часового перемешивания осадок фильтровали и промывали метанолом. Получено 350 мг мелких кристаллов. Кристаллизация из метанола дала 220 мг дииодпроизводного с т. пл. 128—129° (размягчение, однако, наступает уже при 117°).

Найдено %: C 44,7; 44,6; H 5,5; 5,3; J 47,2; 47,5
$C_{20}H_{30}OJ_2$. Вычислено %: C 44,4; H 5,6; J 47,0

Восстановление кетона (XXV B) по Кижнеру. 1,7 г кетона (XXV B) с т. пл. 122—123° смешали с 5 мл диэтиленгликоля, 7 мл диоксана и 1,2 мл гидразингидрата и нагревали 5 мин. на водяной бане. Смесь перенесли в колбу Фаворского на шлифах, прибавили раствор 1,4 г натрия в 28 мл диэтиленгликоля и нагревали мутную смесь в слабом токе азота при 205—210° в течение 15 час. При этом отогнался диоксан и небольшое количество воды.

Реакционную смесь разбавили двойным объемом воды, экстрагировали эфиром и эфирные растворы дважды промывали 10%-ной соляной кислотой и водой. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 1,3 г (81% от теоретического) углеводорода (XXVII) в виде бесцветной густой жидкости почти без запаха с т. кип. 145—147° (2 мм); n_D^{20} 1,5330.

Найдено %: C 88,2; H 11,1
$C_{20}H_{30}$. Вычислено %: C 88,9; H 11,1

Дегидрирование углеводорода (XXVII). Смесь 1,1 г углеводорода (XXVII), 1,2 г палладированного угля (10% Pd) и 18 мл бензола нагревали во вращающемся автоклаве в атмосфере азота (начальное давление 30 атм) при 350° в течение 6 час. После фильтрования и отгонки бензола остаток (0,9 г) растворили в 7 мл петролейного эфира и оставили при —70° на двое суток. При этом выделено 26 мг кристаллов с т. пл. ~ 90°. Маточник хроматографировали на 10 г окиси алюминия, причем было выделено еще 30 мг кристаллического продукта. Объединенные кристаллы дважды кристаллизовали из петролейного эфира. Получено 20 мг углеводорода (XXVIII) с т. пл. 119—121°. Проба смешения с углеводородом Дильса, полученным ранее другим путем [2], депрессии не дала.

Тринитробензолат плавился при 146—147° и также не дал депрессии температуры плавления с соответствующим образцом.

Конденсация 1-винил-9-метил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (V) с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном (X). Смесь 10 г винилгексалина (V) и 90 г 1-метил-Δ^1-циклогексенона-6 (X) нагревалась 10 час. при 170° в стеклянной ампуле

в атмосфере углекислоты. После отгонки в вакууме 15 мм избыточного кетона (84 г) и затем в вакууме 1 мм не прореагировавшего винилгексалина (3 г) оставшаяся густая жидкость (10 г) была смешана с 10 мл спирта. Вскоре началась кристаллизация. Всего получено (включая обработку маточников) 4,7 г кристаллической смеси стероидных кетонов — 43% от теоретического, считая на прореагировавший триен (V). В результате фракционной кристаллизации из метанола были выделены:

1. Кетон (XXX A) с т. пл. 130—130,5° (2,0 г)

Найдено %: C 84,3; 84,3; H 9,9; 9,9
$C_{20}H_{28}O$. Вычислено %: C 84,5; H 9,9

Семикарбазон после промывки бензолом плавился при 245—247° (в запаянном капилляре).

Найдено %: N 12,5; 12,6
$C_{21}H_{31}ON_3$. Вычислено %: N 12,3

2. Кетон (XXX B) с т. пл. 118—119° (0,6 г)

Найдено %: C 84,5; 84,4; H 9,6; 10,0
$C_{20}H_{28}O$. Вычислено %: C 84,5; H 9,9

3. Кетон (XXX C) с т. пл. 133—133,5° (0,4 г)

Найдено %: C 84,4; 84,6; H 9,9; 9,9
$C_{20}H_{28}O$. Вычислено %: C 84,5; H 9,9

Проба смешения кетона (XXX C) с кетоном (XXX A) плавилась при 102—107°.

Гидрирование кетонов (XXX A — C). 100 мг кетона (XXX A) с т. пл. 130—130,5° в 10 мл спирта гидрировались с платиновым катализатором по Адамсу (без учета водорода). После обычной обработки и кристаллизации из спирта и затем из петролейного эфира получено 40 мг кетона (XXXI A) с т. пл. 119—120°.

Найдено %: C 84,0; 83,7; H 10,4; 10,55
$C_{20}H_{30}O$. Вычислено %: C 83,9; H 10,5

Подобным образом из 150 мг кетона (XXX B) с т. пл. 118—119° получено 50 мг кетона (XXXI B) с т. пл. 114—115° (после двух кристаллизаций из метанола)

Найдено %: C 84,0; 83,9; H 10,7; 10,7
$C_{20}H_{30}O$. Вычислено %: C 83,9; H 10,5

Проба смешения с исходным кетоном (XXX B) плавилась при 101—107°.

Из 150 мг кетона (XXX C) ст. пл. 133—133,5° получено 40 мг кетона (XXXI C) с т. пл. 132—133° (из метанола).

Найдено %: C 83,7; 83,8; H 10,6; 10,7
$C_{20}H_{30}O$. Вычислено %: C 83,9; H 10,5

Проба смешения с исходным кетоном (XXX C) дала сильную депрессию температуры плавления.

Изомеризация кетона (XXXI A). а) Смесь 200 мг кетона (XXXI A) с. т. пл. 119—120°, 5 мл уксусной кислоты, 5 мл соляной кислоты и 7 мл толуола кипятилась с обратным холодильником в течение 7 час. Толуольный слой отделили, нейтрализовали встряхиванием с 5%-ным раствором

едкого натра, фильтровали и отгоняли растворитель в вакууме. Кристаллизация остатка из петролейного эфира дала 150 мг кетона (XXXI D) с т. пл. 137—138°. Этот кетон не дал депрессии при пробе смешения с кетоном, полученным в нашей лаборатории одновременно другим путем [4] [см. кетон (VII) в сообщении 155].

б) 100 мг кетона (XXXI A) с т. пл. 119—120° в 5 мл уксусной кислоты встряхивались в атмосфере водорода в присутствии платинового катализатора, по Адамсу, в течение 2 час. После обычной обработки и кристаллизации из петролейного эфира выделено 80 мг кетона (XXXI D) с т. пл. 137—138°. Проба смешения с образцом кетона, полученным выше, депрессии температуры плавления не дала.

Изомеризация кетона (XXXI B). Проводилась действием соляной кислоты, как описано выше. Из 100 мг кетона (XXXI B) с т. пл. 114—115° получено 60 мг кетона (XXXI E) с т. пл. 121—121,5° (из спирта). Кетон (XXXI C) не изменяется при обработке соляной кислотой.

Действие магнийбромметила на кетон (XXX A). К реактиву Гриньяра, приготовленному из 0,5 г магния, 3,1 г бромистого метила и 25 мл абсолютного эфира, прибавили при перемешивании раствор 1,2 г кетона (XXX A) с т. пл. 130° в смеси 25 мл эфира и 10 мл бензола. Эфир отогнали, заменили 20 мл бензола и смесь нагревали 2 часа при 80°. По охлаждении смесь разлагали льдом и затем соляной кислотой. Бензольный слой сушили, отогнали растворитель и закристаллизовавшийся остаток перекристаллизовывали из метанола. Получено 0,9 г тетрациклического спирта (XXX D) с т. пл. 158—159°.

Найдено %: C 83,9; 84,1; H 10,9; 10,8
$C_{21}H_{32}O$. Вычислено %: C 84,0; H 10,7

Полученный карбинол (XXX D) дегидратировался нагреванием с бисульфатом калия в ксилоле (150°). Неочищенный продукт дегидратации был подвергнут дегидрированию с палладированным углем при 340—350°. Хроматографирование продукта реакции дало 8 мг хризена с т. пл. 243—245°. Тринитробензолат плавился при 186,5—187°.

Для хризена, 1-метилхризена и 4-метилхризена в литературе имеются следующие данные:

Вещество	Лит. ссылка	Т. пл. в °С	Т. пл. в °С тринитробензолата
Хризен	[17]	250—251	186—188
1-Метилхризен	[18]	254—255	174—176
4-Метилхризен	[19]	151	—

Конденсация 1-винил-9-метил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (V) с Δ^1-циклогексеноном (IX). Смесь 2,1 г триена (V) и 13 г циклогексенона (IX) нагревалась 10 час. при 170° в стеклянной ампуле в атмосфере углекислоты. В результате разгонки реакционной смеси получено обратно 12 г циклогексенона, 0,9 г триена (V) и выделено 1,7 г смеси изомерных стероидных кетонов (XXXII) в виде густой слегка желтоватой жидкости с т. кип. 137—139° при 0,06 мм; n_D^{21} 1,5420. Ни при стоянии, ни при растворении в спирте и охлаждении жидкость не закристаллизовалась.

Найдено %: C 83,9; 84,0; H 9,8 9,85
$C_{19}H_{26}O$. Вычислено %: C 84,4; H 9,6

Семикарбазон после перекристаллизации из метанола плавился при 237—237,5° (в запаянном капилляре).

Найдено %: N 13,15; 13,05
$C_{20}H_{23}ON_3$. Вычислено %: N 12,84

Конденсация 1-винил-9-метил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (V) с бензохиноном (XI). Смесь 0,9 г винилгексалина (V) и 0,7 г возогнанного бензохинона в растворе 15 мл абсолютного диоксана нагревалась в стеклянной ампуле в атмосфере углекислоты в течение 3 час. при 65°. После отгонки диоксана в вакууме остаток закристаллизовался. Было выделено 0,5 г слегка желтоватых кристаллов дикетона (XXXIII) с т. пл. 92—105°. Выход ~ 30%. После двух кристаллизаций из метанола хорошо образованные кристаллы плавились при 108—118° (в запаянном капилляре). Температура плавления не менялась после первой и второй перекристаллизации. Очевидно, при плавлении происходит изменение вещества *.

Найдено %: C 80,8; 80,9; H 7,9; 7,9
$C_{19}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 80,85; H 7,8

Ни семикарбазона, ни динитрофенилгидразона получить не удалось.

Конденсация 1-винил-9-метил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (V) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-4,5-дионом (XII). Смесь 0,9 г винилгексалина (V) и 0,7 г диона (XII) в 5 мл диоксана нагревалась 6 час. на кипящей водяной бане в стеклянной ампуле в атмосфере углекислоты. После отгонки диоксана остаток закристаллизовался. Выделено 0,5 г дикетона (XXXIV) с т. пл. 92—110°; выход ~ 30%. После двух кристаллизаций из спирта хорошо образованные желтые кристаллы плавились при 100—110°

Найдено %: C 80,2; 80,2; H 8,8; 8,8
$C_{20}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 80,5; H 8,7

Растянутая точка плавления объясняется, очевидно, легкой изомеризацией дикетона (XXXIV) в кетоэнол (XXXV). Подобные изомеризации наблюдались в нашей лаборатории и на других примерах [6].

Изомеризация дикетона (XXXIV) в кетоэнол (XXXV) была осуществлена прибавлением капли пиперидина к раствору 50 мг дикетона (XXXIV) в 2 мл диоксане. Спустя 10 мин. раствор разбавили равным объемом воды, причем вскоре выделились бесцветные кристаллы кетоэнола (XXXV) с т. пл. 131—132°, дающие фиолетовое окрашивание с хлорным железом, в то время как исходный дикетон (XXXIV) этой реакции не дает.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен полный синтез многочисленных новых стероидных кетонов конденсацией 1-винил-9-метил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (V) с 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-оном (VII), 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном (VIII), Δ^1-циклогексеноном (IX), 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном (X), бензохиноном (XI) и 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-4,5-дионом (XII). Стероидные кетоны, полученные конденсацией винилгексалина (V) с циклопентенонами (VII) и (VIII), как оказалось, обладают так называемой «перевернутой» структурой. Такой же структурой обладает и главный продукт конденсации 1-винил-9-метил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (V) с цитраконовым ангидридом.

---

* Бутц и Гаддис [12] для этого продукта приводят т. пл. 166—170°.

2. Показано, что двойная связь в положении 9—11 легко перемещается при нагревании стероидных кетонов с соляной кислотой или при встряхивании их раствора в уксусной кислоте в присутствии платинового катализатора.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
7.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, Л И. Шмонина и Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, 439 (1949).
2. И. Н. Назаров и И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН № 5, 901 (1953). И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, И. В. Торгов, И. И. Зарецкая, и С. Н. Ананченко, Изв. АН, СССР, ОХН № 5, 929 (1953).
3. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, И В. Торгов, И. И. Зарецкая и С. Н. Ананченко. Изв. АН СССР, ОХН, № 5 929 (1953).
4. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая Г. П. Верхолетова и И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН № 5, 920 (1953).
5. F. Schenk, K. Buchholz u. O. Wiese, Ber. 69, 2696 (1936),
6. И. Н. Назаров и И. В. Торгов, ЖОХ, 22, 230 (1952).
7. A. Gaddis, L. Butz, J. Am. Chem. Soc. 69, 1203 (1947).
8. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, И. В. Торгов и С. Н. Ананченко, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 889 (1953).
9. И. Н. Назаров и И. В. Торгов, ЖОХ 19, 1766 (1949).
10. W. Nudenberg, L. Butz, J. Am. Chem. Soc. 65, 1436 (1943).
11. A. Gaddis, L. Butz, J. Am. Chem. Soc. 69, 117 (1947).
12. A. Gaddis, L. Butz, J. Am. Chem. Soc. 69, 1165 (1947).
13. R. Haworth, J. Chem. Soc. 1125 (1932).
14. R. Pschorr, Ber. 39, 3111 (1906).
15. W. Bachmann, J. Org. Chem. 13, 297 (1948).
16. Синтезы органических препаратов, Сборник II, стр. 570, изд. ИЛ, Москва, 1949.
17. J. Sudborough, J. Chem. Soc. 109, 1344 (1916).
18. L. Ruzicka u. R. Markus, Helv. Chim. Acta 23, 385 (1940).
19. L. Fieser и др., J. Am. Chem. Soc. 61, 1654 (1939).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

И. Н. НАЗАРОВ, И. А. ГУРВИЧ и А. И. КУЗНЕЦОВА

СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ АНАЛОГОВ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПУТЕМ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ γ-КЕТОСУЛЬФОНОВ С БИЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИЕНАМИ*

В течение ряда лет в нашей лаборатории подробно изучаются диеновые конденсации различных бициклических диенов с α,β-непредельными циклическими кетонами с целью синтеза полициклических соединений, родственных стероидам. Эти синтезы можно иллюстрировать на примере диеновой конденсации 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-она с 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталоном

Как видно из приведенной схемы, указанным путем легко получаются разнообразные стероидные кетоны, содержащие так называемое «перевернутое» кольцо D [1]. Развивая эти исследования, мы решили изучить конденсацию бициклических диенов также с непредельными циклическими γ-кетосульфонами и попытаться осуществить таким путем синтез сернистых аналогов стероидных соединений.

В одной из предыдущих работ нами описана конденсация двуокисей γ-тиопиронов и дигидротиопиронов с 1,3-бутадиеном [2]. При этом оказалось, что двуокиси замещенных тиопиронов вступают в эту конденсацию труднее, чем двуокись самого тиопирона. Было установлено также, что способность двуокисей замещенных γ-тиопиронов участвовать в диеновом синтезе зависит от положения заместителя в ядре. Введение метильной группы в α-положение к карбонильной группе заметно затрудняет диеновую конденсацию, а введение метильной группы в β-положение к карбонильной группе делает эту конденсацию невозможной при температуре до 200°. Таким образом, двуокиси 2-метил- и 2,5-диметилтиопиран-4-она [I] и [II] вступают в конденсацию только с одной молекулой дивинила при температуре 200° и при этом получаются с хорошим выходом двуокиси цис-тетрагидротиохроменонов:

(I)

* Сообщение XXIII из серии «Синтез стероидных соединений и родственных им веществ».

(II)

В настоящей работе описана конденсация непредельных циклических γ-кетосульфонов (I) и (II) с различными бициклическими диенами, причем получены соединения со скелетом тиопиранофенантренантиохроманоиндана, которые являются сернистыми аналогами гомостероидов и родственных им соединений. Конденсация кетосульфона (I) велась с равномолекулярным количеством различных бициклических диенов в растворе диоксана при температуре 170°. В результате получены тетрациклические кетосульфоны с выходом от 30 до 70%. Так, при нагревании 1-винил-9-метил-Δ^1-окталона-6 (III) с сульфоном (I) в растворе диоксана при температуре 170° в течение 13 час. была получена смесь двух изомерных тетрациклических дикетосульфонов (IV) с общим выходом 71%:

(III) (I) (IV)

При этом образуются, по всей вероятности, как и в случае α, β-непредельных циклических кетонов [1], «перевернутые» структуры, и изомерия полученных тетрациклических сульфонов объясняется различной конфигурацией заместителей при C_{13} — C_{14}, при C_8 или различным положением двойной связи, как это можно видеть из следующих формул:

При конденсации кетосульфона (I) с 1-винил-9-метил-$\Delta^{1,6}$-гексалином (V) в растворе диоксана при температуре 170° в течение 6 час. была получена смесь изомерных тетрациклических кетосульфонов (VI) с общим выходом 60%:

(V) (I) (VI)

При конденсации кетосульфона (I) с бициклическими диенами ряда индена выход продуктов конденсации значительно ниже. Так, при нагревании 1-винил-3,8-диметил-Δ^1-гидринденона-5 (VII) с кетосульфоном (I) в растворе диоксана при температуре 170° в течение 6 час. была получена смесь изомерных тетрациклических кетосульфонов (VIII) с общим выходом 31,5%:

(VII) (I) (VIII)

При нагревании 1-винил-3,8-диметил-$\Delta^{1,5}$-тетрагидроиндена (IX) с сульфоном (I) в растворе диоксана при температуре 170° в течение 9 час. была получена смесь изомерных тетрациклических кетосульфонов (X) с общим выходом 37%:

(IX) (I) (X)

Таким образом, во всех описанных конденсациях было выделено по два изомерных кристаллических продукта.

При конденсации диена (III) с кетосульфоном (II) в растворе диоксана при температуре 145° в течение 6 час. был выделен только один тетрациклический дикетосульфон (XI) с выходом 60%:

(III) (II) (XI)

Во всех полученных тетрациклических кетосульфонах кольца A — B и C — D соединены между собой в цис-положении, так как все эти соединения целиком построены методом диеновой конденсации.

Мы получили также сернистый аналог гомоэстрона конденсацией 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталина (XII) с кетосульфоном (I) в растворе диоксана при температуре 170° в течение 6 час. В этом случае был также выделен только один тетрациклический кетосульфон (XIII) с выходом в 37%:

(XII) + (I) ⟶ (XIII)

В метоксикетосульфоне (XIII) кольца C и D соединены между собой в цис-положении.

Как показано нами ранее, продукты диеновой конденсации дивинила с двуокисями замещенных γ-тиопиронов в присутствии Pd-катализатора легко присоединяют четыре атома водорода [3, 4]:

$$\xrightarrow[Pd]{H_2}$$

$R = H;\ CH_3$

Оказалось, что при восстановлении описанных выше тетрациклических продуктов конденсации в присутствии Pd-катализатора гидрируются только двойные связи в кольцах A и D, а двойная связь в кольце C, образовавшаяся при диеновой конденсации, при этом не затрагивается. Так, при гидрировании в присутствии Pd-катализатора изомерных дикетосульфонов (IV) поглощается только одна молекула водорода и образуются изомерные дикетосульфоны (XIV). При гидрировании в подобных условиях дикетосульфона (XI) получено соединение (XV):

(XIV) (XV) (XVI)

Даже при гидрировании дикетосульфона (XI) в более жестких условиях, в присутствии палладия на угле при повышенной температуре и давлении, был получен тот же продукт (XV).

При гидрировании низкоплавкого изомера (X) поглощаются только две молекулы водорода и также образуется продукт неполного гидрирования (XVI). Соединения (XIV), (XV), (XVI) не обесцвечивают раствора перманганата.

При гидрировании дикетосульфона (XV) в растворе ледяной уксусной кислоты, в присутствии окиси платины и платинохлористоводородной кислоты, восстановились обе карбонильные группы и при этом получены непредельный диол (XVII) и его диацетат. Двойная связь в кольце C и в этом случае сохранилась. Строение полученного непредельного диола (XVII) было доказано обратным окислением его в исходный дикетосульфон (XV)

(XV) $\xrightarrow{Pt, H_2}$ / $\xleftarrow{CrO_3}$ (XVII)

Диацетат диола (XVII) был получен также ацетилированием диола хлористым ацетилом в растворе ледяной уксусной кислоты. Затрудненность гидрирования двойной связи в кольце C, образующейся в результате конденсации непредельных циклических γ-кетосульфонов с бициклическими диенами, а также данные о сдвиге подобной связи в условиях диеновой конденсации в карбоциклических соединениях [1] дают основание предполагать возможность перемещения двойной связи в описанных тетрациклических сульфонах из положения 9,11 в положение 8, 9. Подобно непредельным бициклическим кетонам [3, 4, 5], дикетосульфоны (XI) и (XV) не изомеризуются под влиянием метилата натрия в соответствующие соединения транс-ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрациклический дикетосульфон (IV). 4,8 г 1-винил-9-метил-Δ^1-окталона-6 (III) [т. кип. 136—138° (7 мм); n_D^{20} 1,5250] [6] и 4,3 г двуокиси 2,5-диметил-1-тиопиран-4-она (I) (т. пл. 138—139°) [2] в 15 мл диоксана нагревались в присутствии 0,05 г пирогаллола в запаянной стеклянной ампуле в атмосфере азота в течение 6 час. при 170°. После перерыва на ночь нагревание продолжалось еще 7 час. После отгонки растворителя в вакууме добавлен эфир и выделено 6,5 г кристаллов тетрациклического дикетосульфона (IV). В остатке смола и небольшое количество исходного диена. Дробной кристаллизацией из метанола с последующим пропусканием бензольных растворов отдельных фракций через слой безводной окиси алюминия удалось выделить 3 г низкоплавкого изомера (IV) с т. пл. 212—213° в запаянном капилляре. Вещество кристаллизуется в виде тонких пластинок.

Найдено %: C 66,11; 66,21; H 7,29; 7,45; S 8,50
$C_{20}H_{26}O_4S$. Вычислено %: C 66,26; H 7,23; S 8,84

Кроме того, выделено 0,6 г кристаллов с т. пл. 225—226° в запаянном капилляре. Вещество кристаллизуется в виде розеток и является высокоплавким изомером (IV).

Найдено %: C 66,54; 66,26; H 7,10; 7,19; S 8,77
$C_{20}H_{26}O_4S$. Вычислено %: C 66,26; H 7,23; S 8,84

Смешанная проба обоих изомеров расплавилась при 208—218° с предварительным размягчением от 190°.

Тетрациклический кетосульфон (VI). 1 г 1-винил-9-метил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (V) [т. кип. 82—84° (2 мм); n_D^{20} 1,5240] [7] и 0,99 г двуокиси 2,5-диметил-1-тиопиран-4-она (1) в 10 мл диоксана в присутствии 0,02 г пирогаллола нагревались в стальной ампуле в течение 6 час. при 170—175°. После отгонки растворителя в вакууме остаток обработан эфиром и при этом получено 1,2 г кристаллов, которые были разделены дробной кристаллизацией из спирта на 2 фракции.

Из фракции I с т. пл. 192—195° многократной кристаллизацией из спирта выделены мелкие серебристые кристаллы тетрациклического кетосульфона (VI) с т. пл. 208—209,5°.

Найдено %: C 69,35; 69,51; H 7,60; 7,65; S 9,12; 9,30
$C_{20}H_{26}O_3S$. Вычислено %: C 69,33; H 7,56; S 9,25

Из фракции II с т. пл. 165—178° выделены кристаллы низкоплавкого изомера (VI) в виде крупных продолговатых призм с т. пл. 182—183°.

Найдено %: C 69,42; 69,32; H 7,56; 7,59; S 9,62; 9,15
$C_{20}H_{26}O_3S$. Вычислено %: C 69,33: H 7,56; S 9,25

Тетрациклический дикетосульфон (VIII). 0,75 г 1-винил-3,8-диметил-Δ^1-гидринденона-5 (VII) (т. кип. 108—109°; n_D^{22} 1,5070) [8] и 0,75 г кетосульфона (I) в 8 мл диоксана в присутствии 0,01 г пирогаллола нагревались в стальной ампуле в течение 6 час. при 170—175°. После отгонки растворителя в вакууме оставшаяся смола обработана эфиром и из нее выделены 2 фракции кристаллов. Из фракции I (0,25 г с т. пл. ~220°) после двух перекристаллизаций из спирта и ацетона выделены пластинки тетрациклического дикетосульфона (VIII) с т. пл. 235—236°.

Найдено %: C 66,23; H 7,24; S 8,78
$C_{20}H_{26}O_4S$. Вычислено %; C 66,26; H 7,23; S 8,84

Из маточного раствора выделено 40 мг исходного сульфона.

Из фракции II (0,2 г с т. пл. 160—164°) дробной кристаллизацией из спирта выделены иглы низкоплавкого изомера (VIII) с т. пл. 170—171°.

Найдено %: C 65,95; 66,02; H 7,19; 7,15; S 8,60; 8,68
$C_{20}H_{26}O_4S$. Вычислено %: C 66,26; H 7,23; S 8,84

Тетрациклический кетосульфон (X). 2 г 1-винил-3,8-диметил-$\Delta^{1,5}$-тетрагидроиндена (IX) [т. кип. 67—68° (3 мм); n_D^{21} 1,5065] [9] и 1,8 г кетосульфона (I) в 10 мл диоксана нагревались в стеклянной ампуле в течение 4,5 час. при 170°. Затем после перерыва на ночь нагревание продолжалось еще 4,5 часа при температуре 167—170°. После отгонки растворителя в вакууме к остатку добавлен эфир и при этом выделено 1,4 г кристаллов. После трех перекристаллизаций из спирта выделен тетрациклический кетосульфон (X) в виде игл с т. пл. 158—159° в запаянном капилляре. В открытом капилляре вещество плавится на 10° ниже.

Найдено %: C 69,03; H 7,91; S 9,16
$C_{20}H_{26}O_3S$. Вычислено %: C 69,33; H 7,56; S 9,25

Кроме того, выделены кристаллы высокоплавкого изомера (X) в виде призм с т. пл. 172—173° в запаянном капилляре.

Найдено %: C 69,42; H 7,67; S 9,09
$C_{20}H_{26}O_3S$. Вычислено %: C 69,33; H 7,56; S 9,25

Тетрациклический дикетосульфон (XI). 1,5 г диена (III) [т. кип. 125—127° (4 мм); n_D^{23} 1,5250] и 1,2 г двуокиси 2-метил-1-тиопиран-4-она (II) (т. пл. 141°) [2] в 7 мл диоксана нагревались в присутствии 0,03 г пирогаллола в стеклянной ампуле в атмосфере азота в течение 6 час. при температуре 143—145°. После отгонки растворителя в вакууме к остатку добавлен метанол и выделено 2 г кристаллов с т. пл. ~200°. В остатке смола и небольшое количество исходных продуктов. Дробной кристаллизацией из метанола с последующим пропусканием бензольных растворов

отдельных фракций через колонку, наполненную безводной окисью алюминия, удалось выделить 1,7 г тетрациклического дикетосульфона (XI) с т. пл. 215—215,5° в запаянном капилляре

Найдено %: C 65,49; 65,71; H 7,12; 7,00; S 9,31; 9,37
$C_{19}H_{24}O_4S$. Вычислено %: C 65,49; H 6,94; S 9,20

При кипячении сульфона (XI) в растворе метанола, содержащего 0,1% натрия, в течение 15 мин. вещество возвращается неизмененным. Кипячение в течение 2 час. вызывает осмоление.

Тетрациклический метоксикетосульфон (XIII). 1,2 г 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталина (XII) [т. кип. 125—132° (0,05 мм); n_D^{19} 1,5805] [10] и 1 г кетосульфона (I) (т. пл. 138—139°) в 10 мл диоксана в присутствии пирогаллола нагревались в стальной ампуле в течение 6 час. при 170—175°. Раствор был слит, на дне ампулы осталось 0,6 г кристаллов тетрациклического метоксикетосульфона (XIII). После отгонки растворителя получена смесь кристаллов, из которой удалось выделить еще 200 мг метоксикетосульфона (XIII) и 200 мг исходного сульфона (I) с т. пл. 137—138°. Смешанная проба плавления с исходным сульфоном (I) депрессии температуры плавления не дала. После перекристаллизации из бензола чистый тетрациклический метоксикетосульфон (XIII) плавился при 221—221,5°.

Найдено %: C 67,12; 67,25; H 6,23; 6,32; S 8,98; 8,86
$C_{20}H_{22}O_4S$. Вычислено %: C 67,02; H 6,19; S 8,94

Тетрациклический дикетосульфон (XIV). а) 0,7 г низкоплавкого изомера дикетосульфона (IV) с т. пл. 212—213° в растворе диоксана гидрировались в присутствии палладия, нанесенного на углекислом кальции. За 1 час поглотилось 55 мл водорода при 18° и 743 мм (1 моль). Затем гидрирование прекратилось. После отгонки растворителя и двух перекристаллизаций из спирта полученный дикетосульфон (XIV) плавился при 240—241° в запаянном капилляре.

Найдено %: C 66,04; 65,86; H 7,67; 7,84; S 8,74; 8,76
$C_{20}H_{28}O_4S$. Вычислено %: C 65,91; H 7,75; S 8,80

Соединение (XIV) не обесцвечивает раствора перманганата. Была предпринята попытка прогидрировать вещество (IV) до конца в присутствии Pd-катализатора при нагревании до 100°, а также в присутствии окиси платины в растворе диоксана, однако в обоих случаях получился только продукт (XIV) с т. пл. 240—241°.

б) 0,2 г высокоплавкого изомера дикетосульфона (IV) с т. пл. 224—225° в растворе метанола с бензолом гидрировались с Pd-катализатором. За полчаса поглотилось ~15 мл водорода (1 моль), после чего гидрирование прекратилось. После двух перекристаллизаций из спирта получен второй изомер дикетосульфона (XIV) с т. пл. 231—232° в запаянном капилляре.

Найдено %: C 65,91; 65,65; H 7,94; 7,87; S 8,95
$C_{20}H_{28}O_4S$. Вычислено %: C 65,91; H 7,75; S 8,80

Смешанная проба с изомерным сульфоном (XIV) (т. пл. 240—241°) расплавилась при 205—210°.

Тетрациклический дикетосульфон (XV). а) 0,24 г дикетосульфона (XI) с т. пл. 214—215° в растворе ацетона гидрировались в присутствии Pd-катализатора. За полчаса поглотилось ~ 20 мл водорода при 22° и 753,8 мм (1 моль). Затем гидрирование прекратилось. После отгонки ацетона и двух перекристаллизаций остатка из метанола получен дикетосульфон (XV) с т. пл. 216—216,5° в запаянном капилляре

Найдено %: C 64,68; 64,86; H 7,53; 7,53
$C_{19}H_{26}O_4S$. Вычислено %: C 65,11; H 7,48

Продукт (XV) не обесцвечивает раствора перманганата. Смешанная проба плавления с исходным дикетосульфоном (XI) расплавилась при 199—200° с предварительным смоканием от 197°. После кипячения сульфона (XV) в растворе метанола, содержащего 0,1% натрия, в течение 30 мин. вещество возвращается неизмененным. Кипячение в течение 2 час. вызывает осмоление.

б) 0,675 г дикетосульфона (XI) с т. пл. 214—215° в 25 мл диоксана гидрировались в автоклаве в присутствии 0,5 г 10% палладия на угле под давлением в 60 атм при температуре 100—120° в течение 4 час. После отгонки растворителя добавлен спирт и выделено 0,32 г вещества, которое после перекристаллизации из спирта плавилось при 209—210°. После пропускания бензольного раствора вещества через колонку, наполненную окисью алюминия, температура плавления повысилась до 215—215,5°. Смешанная проба плавления с описанным выше продуктом неполного гидрирования (XV) депрессии температуры плавления не дала.

Тетрациклический кетосульфон (XVI). 0,3 г продукта диеновой конденсации (X) с т. пл. 158—159° гидрировались в растворе диоксана в присутствии Pd-катализатора до прекращения гидрирования. После перекристаллизации из спирта получен кетосульфон (XVI) с т. пл. 159—160° в запаянном капилляре

Найдено %: C 68,68; 68,43; H 8,68; 8,67; S 9,19; 9,35
$C_{20}H_{30}O_3S$. Вычислено %: C 68,49; H 8,63; S 9,15

Смешанная проба с исходным продуктом расплавилась при 134—142°.

Тетрациклический диол (XVII). 0,28 г дикетосульфона (XV) с т. пл. 215—216° в 10 мл ледяной уксусной кислоты гидрировались в присутствии окиси платины и платинохлористоводородной кислоты; поглотилось ~45 мл водорода. После отгонки уксусной кислоты к остатку добавлен бензол и выделено 100 мг кристаллов. Бензольный раствор пропущен через колонку с окисью алюминия, причем выделено еще 20 мг кристаллов и бесцветная прозрачная смола. После трех перекристаллизаций из бензола получен диол (XVII) с т. пл. 245—246° в запаянном капилляре

Найдено %: C 67,23; 67,02; H 8,47; 8,51; S 8,00 7,95
$C_{19}H_{30}O_4S \cdot {}^1/_2C_6H_6$. Вычислено %: C 67,13; H 8,26; S 7,96

Диол (XVII) легко растворим в спирте; представляет собой стеклообразную бесцветную смолу, по анализу соответствует диацетату диола.

Найдено %: C 62,93; 63,14; H 8,39; 8,24; S 6,90; 6,68
$C_{28}H_{34}O_6S$. Вычислено %: C 62,99; H 7,81; S 7,31

Окисление диола (XVII). 0,065 г диола (XVII) с т. пл. 242—244° окислены хромовым ангидридом в растворе ледяной уксусной кислоты; при этом на окисление пошло 0,029 г хромового ангидрида (~2 атома кислорода на молекулу диола). Уксусная кислота отогнана в вакууме и остаток извлечен бензолом. Бензольный раствор пропущен через колонку с окисью алюминия. После отгонки бензола выделено кристаллическое вещество, которое после перекристаллизации из спирта плавилось при 214—215°. Смешанная проба плавления с дикетосульфоном (XV) депрессии температуры плавления не дала.

Ацетилирование диола (XVII). 0,1 г диола с т. пл. 243—244°, 1,5 мл хлористого ацетила и 1 мл ледяной уксусной кислоты нагревались на масляной бане при температуре 110° в течение 1,5 час. до прекращения вы-

деления хлористого водорода. Растворитель отогнан в вакууме. В остатке бесцветная прозрачная смола, которая после пропускания через колонку с окисью алюминия (растворитель диоксан) и длительной сушки в вакуум-эксикаторе по анализу соответствует диацетату диола (XVII).

Найдено %: C 61,84; 61,94; H 7,84; 7,84; S 7,41; 7,32
$C_{23}H_{34}O_6S$. Вычислено %: C 62,99; H 7,81; S 7,31

ВЫВОДЫ

1. Конденсацией циклического γ-кетосульфона (I) с бициклическими диенами (III), (V), (XII) получены тетрациклические кетосульфоны (IV), (VI) и (XIII) со скелетом тиопиранофенантрена с выходом в 70, 61 и 37% соответственно.

2. Конденсацией циклического γ-кетосульфона (I) с бициклическими диенами (VII) и (IX) получены тетрациклические кетосульфоны (VIII) и (X) со скелетом тиохроманоиндана с выходом в 31 и 37% соответственно.

3. Конденсацией циклического γ-кетосульфона (II) с бициклическим диеном (III) получен с выходом в 60% тетрациклический стероидный кетосульфон (XI).

4. При гидрировании тетрациклических кетосульфонов (IV), (X) и (XI) с Pd- и Pt-катализаторами двойная связь, образовавшаяся в результате диенового синтеза, не затрагивается.

5. При гидрировании непредельного дикетосульфона (XV) с Pt-катализатором получен непредельный диол (XVII).

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
7.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и сотр., Изв. АН СССР, ОХН № 5, 901 (1953).
2. И. Н. Назаров, И. А. Гурвич и А. И. Кузнецова, ЖОХ 22, 990 (1952).
3. И. Н. Назаров, И. А. Гурвич и А. И. Кузнецова, ЖОХ 22, 1236 (1952).
4. И. Н. Назаров, И. А. Гурвич и А. И. Кузнецов ЖОХ 22, 1405 (1952).
5. K. Alder, G. Stein, Ann. 501, 247 (1933).
6. И. Н. Назаров и Л. Д. Бергельсон, ЖОХ 20, 648 (1950); И. Н. Назаров и сотр., Изв. АН СССР, ОХН № 1, 78 (1953).
7. И. Н. Назаров и сотр. Изв. АН СССР, ОХН № 6, 000 (1953); A. Gaddis, L. Butz, J. Am. Chem. Soc. 65, 1165 (1938).
8. И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова и Л. Д. Бергельсон, ЖОХ 20, 661 (1950)
9. И. Н. Назаров, Л. И. Шмонина, ЖОХ 20, 876 (1950).
10. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 1100 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

И. Н. НАЗАРОВ и И. Л. КОТЛЯРЕВСКИЙ

СИНТЕЗ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, РОДСТВЕННЫХ СТЕРОИДАМ

СООБЩЕНИЕ XXV. СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ, РОДСТВЕННЫХ ЭСТРОНУ, МЕТОДОМ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ

В предыдущих сообщениях нашей лаборатории [1] описан простой метод синтеза тетрациклических стероидных кетонов путем диеновой конденсации α, β-непредельных циклических кетонов с бициклическими диенами типа 1-винил-Δ^1-окталина, приведший к получению группы стероидных соединений, родственных мужским гормонам. Продолжая исследование в этой области, мы решили воспользоваться описанным методом для синтеза полициклических кетонов, родственных эстрону.

Попытка синтезировать соединения ряда эстрона методом диеновой конденсации была ранее сделана Дане и сотрудниками [2]. Конденсацией 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталина с 1-метил-Δ^1-циклопентен-4,5-дионом, с последующим деметилированием и восстановлением, Дане удалось получить изомер эстрона [3].

CH≡CMgX; H₂, Pd; CH_3O; (I)

+ → изомер эстрона

Для осуществления этого синтеза Дане разработан метод получения 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталина [I] путем конденсации магнийгалоидацетилена с 6-метокси-1-тетралоном.

На этот метод ссылаются в своих работах Гольдберг и Мюллер [4], Боккемюлер [5] Аннер и Мишер [6], Геер и Мишер [7], которые, однако, не приводят описания опытов по получению винилметоксидигидронафталина [I].

В 1948 Бахман [8] изменил этот метод, применив вместо бромидов иодиды и использовав в качестве растворителя бензол.

Наши попытки повторить синтез 6-метокси-1-винил-3,4-дигидронафталина по описанным методикам не увенчались успехом. Осуществить конденсацию ацетилена с 6-метокси-1-тетралоном по методу Дане не удалось вообще, а методика Бахмана страдает тем недостатком, что при перегонке продуктов конденсации даже в глубоком вакууме (0,01 мм) вещество целиком осмоляется. Вследствие этого мы разработали новый метод конденсации ацетилена с ароматическими кетонами под давлением. Мы заметили, что при достаточно низкой температуре (—70°) ацетилен совершенно не реагирует с магнийгалоидэтилом и эта реакция начинается с заметной скоростью лишь при температурах выше —30°. Это наблюдение и легло в основу разработанного нами метода конденсации 6-метокси-1-тетралона с ацетиленом, подробно описанного в экспериментальной части. При —70° эфирный раствор магнийбромэтила (и магнийиодэтила) в большом количестве растворяет ацетилен, а выделения этана не наблюдается. Если насыщение эфирного раствора магнийгалоидэтила ацетиленом вести при —20°, реакция проходит с заметной скоростью, и выделяющийся этан вскоре развивает в реакционном сосуде давление, значительно превышающее давление самого ацетилена.

Оказалось наиболее целесообразным насыщать эфирный раствор магнийбромэтила ацетиленом при температуре —70° под давлением в 2—3 атм, а затем проводить реакцию при температуре 0—10°; при этом давление в реакционном сосуде повышается до 20—30 атм. Полученный таким образом магнийбромацетилен представляет собой полупрозрачную, красновато-бурую вязкую массу, которая при —70° целиком выпадает из эфира и имеет вид фруктового мороженого. Это, повидимому, наиболее активная форма магнийбромацетилена, ибо в случае получения комплекса такого вида выходы продуктов реакции бывали наибольшими. Магнийбромацетилен при температурах выше —4° хорошо растворяется в толуоле, ниже —4° толуольный раствор расслаивается на два слоя, причем нижний слой (содержащий комплекс Иоцича) до —20° представляет легко подвижную жидкость, ниже этой температуры постепенно загустевает, но даже при —50° и сильном перемешивании способен образовывать тонкую эмульсию с толуолом. Судя по продуктам реакции, получавшийся нами комплекс Иоцича содержит как моно- так и димагнийгалоидацетилен, несмотря на то что давление ацетилена во время реакции его с магнийбромэтилом доходило до 30 атм.

На получение монозамещенного магнийгалоидацетилена указывают в своих работах Оддо [9], Иоцич [10], Залкинд и Розенфельд [11]. В 1928 г. Гриньяр и сотрудники [12] опубликовали работу, в которой указывали на наличие равновесия:

$$\text{ГMgC} \equiv \text{CMgГ} + \text{HC} \equiv \text{CH} \rightleftarrows 2\text{ГMgC} \equiv \text{CH}\,.$$

Авторы сообщают, что при 4-часовом насыщении ацетиленом эфирного раствора димагнийбромацетилена под избыточным давлением в 1 атм при 45°, с последующим введением в реакционную массу углекислоты, им удалось получить пропиоловую кислоту с выходом 78%.

В полученный нами, как описано выше, комплекс Иоцича кетон вводился в толуольном растворе при температуре —50—60°; реакционная масса при этой температуре размешивалась до состояния тонкой эмульсии и затем подогревалась до температуры, при которой комплекс Иоцича способен реагировать с кетоном. В случае конденсации ацетилена с 6-метокси-1-тетралоном разложение комплекса следует вести только водой при температуре —5—7°. При разложении хлористым аммонием получается неразделимая эмульсия, а разложение кислотой приводит к осмолению продукта реакции.

Работая по вышеизложенной методике, мы осуществили конденсацию с ацетиленом ацетофенона, *p*-метоксиацетофенона и 6-метокси-1-тетра-

лона и получили метилфенилэтинилкарбинол с выходом 46%, метил-*p*-метоксифенилэтинилкарбинол с выходом 30% и 6-метокси-1-этинил-3,4-дигидронафталин с выходом 35%. Уже при перегонке продукта конденсации ацетилена с 6-метокситетралоном (6-метокси-1-этинил-1-тетралола) происходит отщепление от него воды и образуется 1-этинил-6-метокси-3,4-дигидронафталин, который при частичном гидрировании с палладием на углекислом кальции (1 мол. водорода) превращается в 1-винил-5-метокси-3,4-дигидронафталин (I). При конденсации этого диена с Δ^1-циклопентеноном (II) была получена с общим выходом 35% смесь двух изомерных тетрациклических метоксикетонов (III) и (IV):

CH_3O (I) + (II) —170°, 3 часа→ (III) + (IV)

Метоксикетон (III) оказался кристаллическим веществом с т. пл. 142°; изомерный ему метоксикетон (IV) не был полностью очищен и выделен в виде густого светложелтого некристаллизующегося масла, кипящего в пределах 210—215° (0,05 мм). Кристаллический продукт с т. пл. 142° был ранее описан Дане и Эдером [13], которые ошибочно приписали ему формулу (IV) с кетогруппой в положении 17. Второй метоксикетон (IV) совсем не был замечен Дане и Эдером. Гидрирование кристаллического метоксикетона (III) с палладиевым катализатором привело к получению двух изомерных тетрациклических метоксикетонов (V) и (VI), которые различаются, по всей вероятносии, конфигурацией колец В и С

(III) Т. пл 142° —$Pd / CaCO_3$, H_2→ (V) + (VI)

Строение метоксикетонов (III) и (IV) было доказано их превращением в известные производные циклопентанофенантрена (VII) и (VIII) по схеме, изображенной на стр. 1103.

Температуры плавления полученных таким путем метоксиметилциклопентанофенантренов (VII) и (VIII), а также их тринитробензолатов полностью совпали с литературными данными [14]. Таким образом, при конденсации 1-винил-7-метокси-3,4-дигидронафталина (I) с Δ^1-циклопентеноном (II) образуются стероидные кетоны как нормальной, так и «пере-

(III), т. пл. 142°

1. Действие CH_3MgI
2. Дегидратация ($KHSO_4$)
3. Дегидрирование (Se)

(VII), т. пл. 97—98°

Тринитробензолат, т. пл. 126—127°

(IV), жидкий

(VIII), т. пл. 147—148°

Тринитробензолат, т. пл. 137°

вернутой» структуры (кетогруппа в положении 17 или 15). Как показано в предыдущих сообщениях [15], при конденсации бициклических диенов типа 1-винил-Δ'-окталина с α, β-непредельными циклическими кетонами образуются тетрациклические стероидные кетоны только или главным образом с «перевернутой» структурой (кетогруппа в положении 15).

При конденсации 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталина (I) с 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-оном (IX) также образуется смесь изомерных тетрациклических метоксикетонов (X), при гидрировании которой с Pt-катализатором поглощается 1 моль водорода и образуется смесь изомеров метилового эфира эстрона (XI):

(IX) 170° 4 часа (X) H_2, Pd (XI)

С целью выяснения строения метоксикетоны (X) были подвергнуты восстановлению натрием в спирте, дегидратации и дегидрированию над селеном. В результате выделено белое кристаллическое вещество, плавящееся при 136—136,3°; его тринитробензолат плавился при 147—148°.

Конденсация 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталина (I) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном (XII) привела к получению смеси изомерных тетрациклических кетонов (XIII), которая при гидрировании легко поглощает 1 моль водорода с образованием смесей пространственных и структурных изомеров метилового эфира метилэстрона (XIV):

CH_3O + (XII) $\xrightarrow[\text{6 час}]{155-160^\circ}$ (XIII) + … ; $\xrightarrow{H_2, Pt}$ (XIV)

При деметилировании смесью ледяной уксусной и бромистоводородной кислот метоксикетоны (XIII) и (XIV) превращаются в соответствующие оксикетоны (XV) и (XVI), являющиеся изомерами метилэстрона.

(XV) (XVI)

При конденсации 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталина с Δ^1-циклогексеноном (XVII) выделен с выходом $\sim$ 30% кристаллический метоксикетон, имеющий, по всей вероятности, строение (XVIII):

(I) + (XVII) $\xrightarrow[\text{20 час.}]{120^\circ}$ (XVIII) $\xrightarrow[Pt]{H_2}$ (XIX)

При гидрировании этот метоксикетон поглощает 1 моль водорода и переходит в кристаллический метоксикетон (XIX). При попытке деметилировать смесью ледяной уксусной и бромистоводородной кислот метоксикетоны (XVIII) — (XIX) дают кристаллические продукты, сильно обогащенные углеродом по сравнению с исходными соединениями и по анализу подходящие к гидрированным производным метоксихризена (XX) и (XXI):

(XX) (XXI)

Метилфенилэтинилкарбинол и *p*-метоксифенилметилэтинилкарбинол при частичном гидрировании с палладием на углекислом кальции (1 моль водорода) переходят в соответствующие виниловые соединения. Под действием бисульфата калия метилфенилвинилкарбинол отщепляет молекулу воды и с выходом 60% превращается в 2-фенилбутадиен. В тех же условиях *p*-метоксифенилметилвинилкарбинол также отщепляет воду, но при этом целиком полимеризуется, вследствие чего получить таким путем 2-*p*-метоксифенилбутадиен не удается. При растворении в фенилбутадиене эквимолекулярного количества малеинового ангидрида происходит бурная реакция с сильным разогреванием и образуется ангидрид 3-фенил-Δ^3-тетрагидрофталевой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ar-β-метокситетралин был получен метилированием β-нафтола в неролин и гидрированием последнего в автоклаве при температуре 140° с Ni-катализатором в спиртовом растворе в присутствии 1%-ной ледяной уксусной кислоты. α, β-Непредельные циклические кетоны получались по методу, разработанному в нашей лаборатории [16].

Окисление β-метокситетралина в 6-метокситетралон-1. К раствору 140 г метокситетралина в 800 мл ледяной уксусной кислоты в течение 5 час. при температуре 3° прибавлен раствор 140 г хромового ангидрида в 400 мл ледяной уксусной кислоты и 60 мл воды. Смесь оставлена на ночь, уксусная кислота отогнана в вакууме при температуре бани 40—50°. Спекшаяся реакционная масса растворена в 500 мл воды (70°) и оставлена на ночь. Выпавшие кристаллы 6-метокси-1-тетралона (90 г) отфильтрованы, а фильтрат дважды экстрагирован эфиром (всего 1 л). Эфирная вытяжка просушена сернокислым магнием и после отгонки эфира вещество разогнано в вакууме. Выделено 15 г исходного метокситетралина, т. кип. 83—85° при 1,5 мм и 20 г 6-метокси-1-тетралона в виде светложелтых кристаллов с т. кип. 130—135° при 1 мм; т. пл. 78—79°. Сырой метокситетралон (90 г) также перегнан в вакууме. Выделено 16 г исходного метокситетралина и 70 г метокситетралона. Таким образом, общий выход метокситетралона 90 г, или 76,5% на вошедший в реакцию метокситетралин.

Прибор для ацетиленового синтеза под давлением. Прибор, в котором проводится ацетиленовый синтез под давлением, представляет собой стальной литровый стакан с фланцем, привертывающийся к укрепленной на прочном штативе крышке, через центр которой проходит мешалка, снабженная трехлопастным пропеллером. Мешалка приводится в движение электромотором и дает до 400 об/мин. В крышке прибора имеются впускной и выпускной вентили для газов. Прибор испытан азотом на 150 атм и снабжен прецизионным манометром на 40 атм с ценой деления 0,2 атм. Ацетилен подается через редуктор из баллона и прежде чем попасть в прибор проходит через стальную промывалку с раствором бисульфита натрия и через две стальные колонки, наполненные последовательно гранулированным едким натром и хлористым кальцием.

6-Метокси-1-этинил-3,4-дигидронафталин. Охлажденный до —70° эфирный раствор магнийбромэтила (20 г магния, 95 г бромистого этила, 200 мл эфира) насыщался в течение 40 мин. ацетиленом под давлением в 2,5 атм. Поглотилось 0,5 атм ацетилена из 40-литрового баллона (~20 л). Смесь постепенно нагрета до 10° и перемешивалась при этой температуре 1 час (давление поднялось до 18 атм). Реакционный стакан вновь охлажден до — 70° и упавшее до 4 атм давление спущено до нуля. К полученному таким путем магнийбромацетилену, выпавшему на дно стакана в виде твердой массы (лепешки), прилит охлажденный до —50° раствор 20 г 6-метокситетралона-1 в 500 мл абсолютного толуола. Реакционная масса перемешивалась в течение 15 мин. при —70°, постепенно была нагрета до 10° и при этой температуре перемешивание продолжалось 1 час, а затем

еще 30 мин. при 45° (давление 2—3 атм). Продукт гидролизован льдом при —5°, толуольноэфирный слой слит и осадок тщательно промыт 200 мл толуола. От объединенного толуольноэфирного раствора растворитель отогнан в вакууме. Закристаллизовавшийся остаток в перегонной колбе разбавлен эфиром и профильтрован, осадок на фильтре промыт новой порцией эфира. Получено 7 г ди(-6-метокси-3,4-дигидронафтил)-ацетилена с т. пл. 176—177° (из бензола). От фильтрата в вакууме в токе азота отогнан эфир, затем при температуре кипящей водяной бани отогнаны остатки растворителя, сначала на водоструйном, затем на масляном насосе. После этого включен двухступенчатый насос (вакуум 0,04 мм) и температура бани поднята до 140°. При этом происходило сильное вспенивание жидкости. Температура бани сохранялась такой же до тех пор, пока вспенивание почти не прекратилось. Тогда вещество быстро перегнано с соблюдением мер предосторожности против переброса (все операции проводятся в токе азота). Получено 7,2 г 6-метокси-1-этинил-3,4-дигидронафталина в виде светложелтой жидкости с т. кип. 118—125° (0,04 — 0,06 мм); n_D^{18} 1,6005; выход — 34,5%.

Найдено %: C 83,30; 83,39; H 7,47; 7,43
$C_{13}H_{12}O$. Вычислено %: C 84,75; H 6,52

Как уже указывал Бахман, 6-метокси-1-этинил-3,4-дигидронафталин крайне неустойчив: через 30 мин. после перегонки он заметно усиливает свою желтую окраску, а через 12 час. стояния в присутствии воздуха превращается в густую красно-коричневую сиропообразную жидкость, из которой при помощи перегонки уже ничего выделить не удается. Перегонять это вещество второй раз не рекомендуется во избежание больших потерь вследствие полимеризации. Судя по анализу и несколько растянутой температуре кипения, к полученному 6-метокси-1-этинил-3,4-дигидронафталину примешано небольшое количество (5—10%) соответствующего ацетиленового карбинола, однако при попытке отщепить от этих остатков карбинола воду путем перегонки вещества со следами бисульфата калия весь продукт немедленно полимеризуется в твердую стекловидную массу, начинающую перегоняться в глубоком вакууме (~0,01 мм) лишь при 320°. Поэтому 6-метокси-1-этинил-3,4-дигидронафталин должен пускаться в реакцию без дальнейшей очистки, немедленно после его получения.

6-Метокси-1-винил-3,4-дигидронафталин. 7,2 г свежеполученного 6-метокси-1-этинил-3,4-дигидронафталина гидрировались в растворе 20 мл метанола в присутствии палладия на углекислом кальции. Поглотилось за 1,5 часа 900 мл водорода (20°, 752 мм), после чего раствор перестает давать положительную ацетиленовую пробу с аммиачным раствором окиси серебра. В результате разгонки выделено 5,7 г 6-метокси-1-винил-3,4-дигидронафталина (I) с т. кип. 118—124° при 1,5 мм; n_D^{19} 1,5865. При растирании этого соединения в течение 2 мин. с малеиновым ангидридом образуется аддукт, который после тщательной промывки эфиром плавится, как описано в литературе при 201—202°.

Конденсация 6-метокси-1-винил-3,4-дигидронафталина с Δ^1-циклопентеноном. 3 г 6-метокси-1-винил-3,4-дигидронафталина и 8 г циклопентенона (II) (т. кип. 34° при 7 мм; n_D^{20} 1,4745) нагревались в запаянной ампуле 3 часа при 170°. После разгонки в вакууме выделено обратно 6 г циклопентенона (т. кип. 35° при 9 мм; n_D^{19} 1,4746) и 2,6 г продукта конденсации, кипящего в пределах 210—215° при 0,06 мм. После многократной кристаллизации из спирта выделено 1,5 г описанного ранее кристаллического метоксикетона (III) с т. пл. 142° и 0,8 г жидкого метоксикетона (IV), кипящего при 0,5 мм в пределах 210—215°

Найдено %: C 80,62; 80,61; H 7,51; 7,59
$C_{18}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 80,55; H 7,46

Тетрациклические метоксикетоны (V) и (VI). 0,7 г. метоксикетона (III) (т. пл. 142°) гидрировались в растворе 10 мл метанола в присутствии Pd-катализатора при 60°. В течение 30 час. поглотилось 70 мл водорода. В результате дробной кристаллизации из спирта выделено 60 мг тетрациклического метоксикетона (V или VI) с т. пл. 160—160,3°

Найдено %: C 80,02; 79,80; H 8,32; 8,23
$C_{18}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 80,01; H 8,15;

Выделено также 200 мг второго изомера метоксикетона (V или VI) с т. пл. 116—117°.

Найдено %: C 79,90; 80,01; H 8,64; 8,67
$C_{18}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 80.01; H 8,15

Превращение метоксикетона (III) в 1-метил-7-метокси-1,2-циклопентанофенантрен (VII). К эфирному раствору магнийиодметила, приготовленному из 0,5 г магния, 3,5 г иодистого метила и 40 мл абсолютного эфира, прибавлен при сильном перемешивании раствор 0,4 г метоксикетона (III) (т. пл. 142°) в 20 мл абсолютного эфира. После получасового кипячения продукт обработан 4%-ной соляной кислотой (17 мл), экстрагирован эфиром и высушен сернокислым магнием. Остаток после отгонки эфира смешан с 0,5 г свежепрокаленного бисульфата калия и смесь прогрета 2 часа на бане с температурой 180—190° до прекращения выделения воды. Вещество экстрагировано эфиром, промыто 1%-ным раствором бикарбоната натрия, высушено сульфатом магния и перегнано в вакууме. Получено 0,3 г бесцветного масла, кипящего при 190—202° (0,1 м). При потирании палочкой вещество целиком закристаллизовалось и плавилось при 88° (из спирта). 0,28 г этого вещества в смеси с 0,5 г селена нагревались в запаянной ампуле 6 час. при 300°. После охлаждения вещество целиком закристаллизовалось. Вещество растворено в горячем бензоле, трижды профильтровано от выпавшего селена и после удаления бензола перегнано в вакууме; т. кип. 160—180° (0,1 мм). Перегнанное вещество перекристаллизовано 1 раз из смеси бензола со спиртом (1 : 4) и 4 раза из спирта. Получено 100 мг 1′-метил-7-метокси-1,2-циклопентанофенантрена (VII), плавящегося при 97—98°; его тринитробензолат плавился при 126—127°. По литературным данным [16] метилметоксициклопентанофенантрен (VII) плавится при 98°, его тринитробензолат плавится при 129°.

Превращение метоксикетона (IV) в 3-метил-7-метокси-1,2-циклопентанофенантрен (VIII). К эфирному раствору магнийиодметила, приготовленному из 0,5 г магния, 3,5 г иодистого метила и 40 мл абсолютного эфира, при перемешивании прибавлен раствор 1,2 г метоксикетона (IV) (т. кип. 210—215° при 0,05 мм). Магнийорганический комплекс выпал на дно колбы. Смесь 1 час перемешивалась при 40° и обработана сначала водой (2 мл), а затем 4%-ной соляной кислотой (17 мл). Вещество экстрагировано эфиром, высушено поташом и после отгонки эфира прогрето 2 часа с 0,5 г бисульфата калия в вакууме 8 мм при 170°. Продукт дегидратации экстрагирован эфиром, промыт раствором бикарбоната натрия, высушен сульфатом магния и перегнан в вакууме. Получено 0,7 г светложелтого масла с т. кип. 180—200° при 0,06 мм, которое нагревалось с 0,5 г селена в запаянной ампуле 3 часа при 300—320°. По охлаждении вещество целиком закристаллизовывалось. При вскрывании ампулы обнаружено значительное давление селенистого водорода. Кристаллическое вещество растворено в горячем бензоле, бензольный раствор вдвое разбавлен спиртом и тщательно отфильтрован от взвешенного селена. Из фильтрата после охлаждения выпал обильный кристаллический осадок. После четырех перекристаллизаций из спирта получено 200 мг 3′-метил-7-метокси-1,2-

циклопентанофенантрена (VIII) с т. пл. 147—148°; тринитробензолат плавился при 136,5—137°. По литературным данным [16], метилметоксициклопентанофенантрен (VIII) плавится при 147,5—148°; его тринитробензолат плавится при 137°.

Конденсация 6-метокси-1-винил-3,4-дигидронафталина (I) с 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-оном (IX). Раствор 1 г 6- метокси-1-винил-3,4-дигидронафталина (I) в 10 г 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-она (IX) (т. кип. 62—65° при 23 мм; n_D^{20} 1,4795) нагревался 4 часа в стеклянной запаянной ампуле при 170°. После отгонки метилциклопентенона и промежуточной фракции (т. кип. 110—140° при 2 мм — 0,6 г) выделено 0,6 смеси стероидных метоксикетонов (X) в виде светложелтого стекловидного вещества с т. кип. 220—222° при 0,2 мм

Найдено %: C 80,32; 80,04; H 8,12; 8,01
$C_{19}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 80,84; H 7,80

1 г этого продукта подвергнут хроматографическому разделению на окиси алюминия. При элюировании петролейным эфиром выделено 0,3 г вещества, которое в растворе 15 мл спирта восстановлено металлическим натрием (1 г) при 78°. Смесь нейтрализована 4 мл концентрированной соляной кислоты, спирт отогнан, вещество экстрагировано эфиром, высушено сульфатом магния, остаток после удаления эфира прогрет 1 час с 0,5 г свежепрокаленного бисульфата калия при температуре 180°. Вещество экстрагировано эфиром, промыто бикарбонатом натрия, высушено сульфатом магния и перегнано в вакууме. Получено 0,2 г светложелтого масла, кипящего при 180—195° (0,2 мм). Этот продукт дегидратации нагревался с 93 мг селена в запаянной ампуле при 320—330° в течение 7 час. После освобождения вещества от смолистых примесей при помощи хроматографии на окиси алюминия оно многократно перекристаллизовано из спирта. Получено 50 мг бесцветных кристаллов с т. пл. 136—136,3°

Найдено %: C 86,58; 86,54; H 6,49; 6,35
$C_{19}H_{18}O$. Вычислено %: C 87,02; H 6,87

Тринитробензолат плавился при 147—148° (из спирта).

Гидрированиес тероидных метоксикетонов (X). 0,27 г вещества в растворе 20 мл спирта гидрировались в присутствии Pt-катализатора. Поглотилось 22 мл водорода (1 моль). Спирт отогнан, вещество перегнано в вакууме. Получено 220 мг светложелтого масла с т. кип. 199—203° при 0,1 мм, представляющего собой смесь изомеров метилового эфира эстрона (XI)

Найдено %: C 80,42; 80,26; H 8,01; 8,03
$C_{19}H_{24}O_2$. Вычислено %: C 80,20; H 8,44

Конденсация 6-метокси-1-винил-3,4-дигидронафталина (I) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном (XII). 2,7 г 6-метокси-1-винил-3,4-дигидронафталина (I) и 8 г 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-она (XII) нагревались в запаянной ампуле 6 час. при 155—160°. Не прореагировавший диметилциклопентенон отогнан в вакууме. После разгонки остатка выделено 0,8 г смеси стероидных метоксикетонов (XIII) в виде желтого очень вязкого масла, кипящего при 205—208° (0,1 мм)

Найдено %: C 80,04; 80,21; H 8,01; 8,16
$C_{20}H_{24}O_2$. Вычислено %: C 81,04; H 8,1

Деметилирование стероидных метоксикетонов (XIII). Смесь 0,4 г вещества, 5 мл ледяной уксусной кислоты и 3 мл 48%-ной бромистоводородной кислоты нагревалась с обратным холодильником 6 час. при тем-

пературе бани 120°. Кислоты отогнаны в вакууме, остаток растворен в 20 мл 3%-ного едкого натра, щелочной раствор экстрагирован эфиром и подкислен соляной кислотой. После фильтрования, промывки и сушки вещество перегнано в вакууме. Выделено 0,2 г смеси стероидных оксикетонов (XV) в виде желтой стекловидной массы с т. кип. ~ 215—220° (0,03 мм)

Найдено %: C 81,36; 81,31; H 7,67; 7,77
$C_{19}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 80,84; H 7,80

Гидрирование стероидных метоксикетонов (XIII). 0,75 г вещества в растворе 20 мл спирта гидрировались в присутствии платины. За 2 часа поглотилась 1 молекула водорода (64 мл при 20° и 745 мм). В результате разгонки в вакууме получено 0,65 г смеси стероидных метоксикетонов (XIV) в виде бесцветного масла, кипящего при 195—200° (0,1 мм).

Найдено %: C 80,23; 80,33; H 8,61; 8,81
$C_{20}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 80,45; H 8,72

Деметилирование стероидных метоксикетонов (XIV). Смесь 0,23 г вещества, 3 мл ледяной уксусной кислоты и 1,5 мл 48%-ной бромистоводородной кислоты в течение 3 час. кипятилась на бане при 120—125°. Кислоты отогнаны в вакууме, вещество растворено в 10 мл 5%-ного едкого кали. Щелочной раствор промыт эфиром и подкислен соляной кислотой. Выпала твердая аморфная масса, которая после фильтрования, промывки водой и высушивания перегнана в вакууме. Получено 0,17 г смеси стероидных оксикетонов (XVI) в виде светложелтого стекловидного вещества с т. кип. 215—220 (0,03 мм)

Найдено %: C 80,40; 80,17; H 8,54; 8,64
$C_{19}H_{24}O_2$. Вычислено %; C 80,20; H 8,44

Конденсация 6-метокси-1-винил-3,4-дигидронафталина (I) с Δ^1-циклогексеноном (XVII). Раствор 4 г 6-метокси-1-винил-3,4-дигидронафталина (I) в 12 мл циклогексенона (XVII) (т. кип. 161°; n_D^{20} 1,4860) нагревался в запаянной стеклянной ампуле в течение 20 час. при 120°. Циклогексенон отогнан в вакууме; вслед за ним отогнано 2 г вещества, кипящего при 1 мм в пределах 100—170°. К остатку в колбе прилито 20 мл спирта и вещество оставлено кристаллизоваться на сутки. Выпавшие кристаллы отфильтрованы. После перекристаллизации из спирта получено 2 г тетрациклического метоксикетона (XVIII) в виде белых блестящих кристаллов с т. пл. 132°

Найдено %: C 80,80; 81,09; H 7,93; 7,74
$C_{19}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 80,84; H 7,80

Гидрирование метоксикетонов (XVIII). 0,3 г вещества (XVIII) с т. пл. 132° в растворе 20 мл спирта гидрировались в присутствии Pd-катализатора сначала при комнатной температуре, а затем при 70°. Поглотилось 23 мл водорода. Вещество перегнано в вакууме 0,1 мм при температуре 220—222°, оставлено на неделю кристаллизоваться, а затем перекристаллизовано из спирта. Выделено 70 мг тетрациклического метоксикетона (XIX) в виде белых кристаллов с т. пл. 147° (из спирта).

Найдено %: C 80,05; 79,81, H 9,24; 9,27
$C_{19}H_{24}O_2$. Вычислено %: C 80,20; H 8,44

Деметилирование метоксикетонов (XVIII). 0,1 г вещества, 6 мл ледяной уксусной и 3 мл 48%-ной бромистоводородной кислот кипятились (тем-

пература бани 120°) в течение 3 час. По охлаждении из смеси выпали кристаллы, которые отделены и перекристаллизованы из 60%-ного спирта. Выделено 50 мг 2-метокситетрагидрохризена (XX) в виде серых кристаллов, плавящихся при 183° (из 60%-ного спирта), не растворимых в разбавленной щелочи

Найдено %: C 86,91; H 7,48
$C_{19}H_{18}O$. Вычислено %: C 87,05; H 6,88

Деметилирование метоксикетонов (XIX). 40 мг вещества, 2 мл ледяной уксусной и 1 мл 48%-ной бромистоводородной кислоты кипятились 1,5 часа на бане в 120—130°. По охлаждении из смеси выпали кристаллы, которые после перекристаллизации из 70%-ной уксусной кислоты, промывки водой, сушки в вакуумэксикаторе над серной кислотой плавились при 219—220°. Таким образом, получено 30 мг светлорозовых кристаллов, представляющих собой, повидимому, 2-метоксигексагидрохризен (XXI), не растворимых в разбавленной щелочи.

Найдено %: C 86,32; 86,37; H 6,46; 6,63
$C_{19}H_{20}O$. Вычислено %: C 86,40; H 7,57

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод получения магнийбромацетилена под давлением и осуществлена его конденсация с ароматическими и жирноароматическими кетонами. Этим методом синтезированы с выходом в 30—46% метилфенилэтинилкарбинол, метил-*p*-метоксифенилэтинилкарбинол и 6-метокси-1-этинил-3,4-дигидронафталин.

2. Полученный селективным гидрированием последнего 6-метокси-1-винил-3,4-дигидронафталин (I) конденсируется с Δ^1-циклопентеноном (II), 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-оном (IX), 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном (XII) и Δ^1-циклогексеноном (XVII). Этим путем синтезирован ряд тетрациклических кетонов, родственных эстрону, и на двух примерах показана их структура.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
7.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и сотр. ЖОХ 18, 786 (1948); **20**, 648, 661, 876 (1950).
2. E. Dane, O. Hoss, A. Bidseil, J. Schmidt, A. **532**, 39 (1938).
3. E. Dane, J. Schmidt, A. **536**, 196 (1938); **537**, 246 (1939).
4. M. Goldberg, P. Müller, Helv. Chim. Acta **23**, 83 (1940).
5. W. Bockemuller, Ам. пат. 2179809; Chem. Abstr. **34**, 1823 (1940).
6. G. Anner, K. Miescher, Exp. **4**, 25 (1948).
7. J. Heer, K. Mischer, Helv. Chim. Acta **31**, 229, 1289 (1948).
8. W. Bachmann, J. Chemerda, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1458 (1948).
9. B. Oddo, Gazz. Chim. Ital. **34**, 429 (1904).
10. Ж. И. Иоцич, ЖРФХО **38**, 252 (1906).
11. J. Salkind, A. Rosenfeld, Ber. **57**, 1690 (1924).
12. V. Grignard, L. Lapayere, T. Faki, C. r. **187**, 517 (1928).
13. E. Dane, K. Eder, A. **539**, 207 (1939).
14. A. Cohen, J. Cook, C. Hewett, J. Chem. Soc. 445 (1935).
15. И. Н. Назаров и сотр., Изв. АН СССР, № 5, 901 (1953).
16. И. Н. Назаров и сотр., Изв. АН СССР, № 5, 889 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, К. Г. РУДНЕВА

УСТОЙЧИВОСТЬ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ПОВЫШЕНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Скелетный никелевый катализатор нашел себе применение главным образом в реакциях низкотемпературного гидрирования. Он почти не применяется, например в процессах дегидрирования, требующих более высокой температуры. Повидимому, ограниченность области применения скелетного никелевого катализатора определяется его недостаточной термической устойчивостью.

Имеющиеся в литературе данные о термическом обезводороживании и термической устойчивости скелетного никелевого катализатора противоречивы. По данным Обри [1], при продолжительном нагревании скелетного никеля в кипящем концентрированном растворе соды или поташа удаляется значительная часть сорбированного в нем водорода и происходит агрегация его частиц. Катализатор становится более темным, изменяется его удельный объем и он частично теряет свою активность. Буго с сотрудниками [2] указывают, что обезводороживание скелетного никелевого катализатора в ваккууме начинается при 100° и завершается при 250°. Мозинго [3] осуществлял удаление водорода из скелетного никелевого катализатора, суспендированного в высококипящем органическом веществе — дибутилфталате, пропусканием струи углекислого газа при 220°. Шваб и Цорн [4] отмечают, что пятидневная выдержка в глубоком вакууме при комнатной температуре скелетного никелевого катализатора сильно снижает его активность. Складывается впечатление, что скелетный никелевый катализатор термически малоустойчив и уже при температурах 200—250° полностью обезводороживается и дезактивируется.

Другие факты указывают на значительную устойчивость этого катализатора и при повышенной температуре. Рутовский с сотрудниками [5] осуществили дегидрирование борнеола в камфору при 240°. Раппопорт [6] дегидрировал в присутствии скелетного никелевого катализатора циклогексан и метилциклогексан.

Остается также неясным, связано ли дезактивирование этого катализатора при повышенной температуре с рекристаллизацией или с влиянием других факторов.

Как было показано Эйкеном [7], величина удельной поверхности скелетного никелевого катализатора медленно уменьшается и при сравнительно высокой температуре тренировки:

Температура тренировки катализата в °С	25	200	370
Величина удельной поверхности в м²/г	22,9	18,5	16,4

Следовательно, можно предположить, что спекание не является основной причиной дезактивирования этого катализатора в обычных условиях процесса гидрирования или дегидрирования.

Недавно было установлено, что скелетный никелевый катализатор обладает металлводородным характером. Водород является необходимой составной частью его активной поверхности. Поэтому обезводороживание катализатора, наряду с блокировкой активной поверхности, должно являться важной формой его дезактивирования.

В связи с этим в нашей работе исследована термическая устойчивость скелетного никелевого катализатора. Полученные результаты показывают, что в отсутствие гидрируемых веществ скелетный катализатор весьма устойчив. При 300° его активность не изменяется. Лишь после нагревания при 400° его активность начинает снижаться. Но и после прокаливания при 500 и 570° катализатор все еще обладает значительной активностью и содержит в себе большое количество водорода. В условиях вакуума катализатор дезактивируется при более низкой температуре. Следовательно, наблюдавшееся исследователями обезводороживание и дезактивирование скелетного никелевого катализатора при 200—250° может быть объяснено влиянием вакуума и действием таких примесей, как сода, поташ, дибутилфталат. Наоборот, борнеол, циклогексан и продукты их дегидрирования мало или совсем не влияют на активность катализатора.

Таким образом, кажущуюся противоречивость приведенных выше фактов можно объяснить тем, что на устойчивость скелетного катализатора в первую очередь влияет не температура, а характер процесса и химическая природа веществ, превращение которых катализатор ускоряет.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термическое дезактивирование скелетного никелевого катализатора в струе азота

Катализатор был приготовлен 2-часовой обработкой 50% Ni — Al сплава 20%-ной щелочью при 100°. 15 г активного катализатора в виде пасты помещались в кварцевую трубку. Трубка обогревалась электропечью, снабженной терморегулятором. Во все время опыта в трубку пропускался азот со скоростью 3,5 л/час, освобожденный от кислорода и влаги при помощи гидросульфита натрия и серной кислоты. Предварительное нагревание печи до температуры опыта, как правило, не занимало более 30—40 мин. и не включалось в продолжительность опыта. По окончании опыта катализатор охлаждался до комнатной температуры и в токе азота выгружался в сосуд под слой воды.

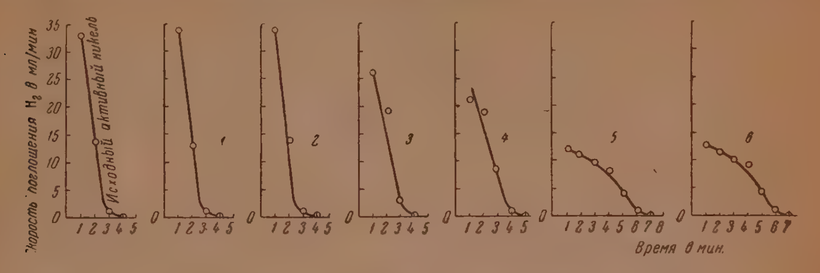
Активность исходного и термически дезактивированных образцов катализатора характеризовалась скоростью поглощения водорода при

Таблица 1

Термическое дезактивирование скелетного никелевого катализатора в струе азота

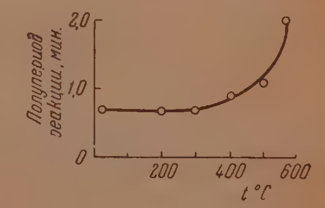
Температура в °C	Длительность опыта в час	Активность 1 г катализатора в первые 4 мин. реакции гидрирования винилфенилового эфира по скорости поглощения водорода в мл/мин.	Найдено количество водорода в 1 г катализатора в мл
200	2	33,6—12,8—1,0—0,2	—
300	2	33,7—13,5—0,9—0,2	80
300	4	29,4—16,5—2,0—0,5	—
400	2	26,2—18,3—3,2—0,2	—
500	2	20,9—18,9—8,7—0,9	63
570	2	12,4—11,1—9,7—7,3	54
570	6	12,6—11,5—10,1—8,9	—
Исходный активный никель		33,0—13,7—1,2—0,2	179

гидрировании 0,2495 г винилфенилового эфира в спирте при 20°. Перед определением активности катализатор в течение 15 мин. донасыщался водородом при 20°. Определялось [8] также содержание остаточного водорода в катализаторе обработкой избытком 3%-ного раствора бензохинона в диоксане в атмосфере азота при 60° в течение часа.



Фиг. 1. Скорость гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в спирте при 20° с 1 г скелетного никелевого катализатора, обезводороженного в струе азота: *1* — при 200°, 2 часа; *2* — при 300°, 2 часа; *3* — при 400°, 2 часа; *4* — при 500°, 2 часа; *5* — при 570°, 2 часа; *6* — при 570°, 6 час.

Из табл. 1 и фиг. 1 и 2 следует, что после 2-часового нагревания при 300° скелетный никелевый катализатор сохраняет первоначальную активность. После 2-часового нагревания при 400° активность катализатора



Фиг. 2. Полупериоды реакции гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в спирте при 20° с 1 г скелетного никелевого катализатора, обезводороженного в струе азота в течение 2 час. в интервале температур 200—570°

заметно снизилась. Значительно более сильное дезактивирование катализатора наблюдалось при нагревании при 500°. Наконец, дезактивирование еще больше возросло при 570°.

Полученные результаты показывают, что только при 400° и выше катализатор постепенно дезактивируется и тем больше, чем выше температура. Но и после прокаливания при 570° катализатор все еще сохраняет большую активность и содержит значительное количество водорода. Длительность термической обработки от 2 до 6 час. при 570° не оказывает влияния на снижение активности катализатора.

Необходимо отметить также и другой интересный факт. Ранее было найдено, что ~ 70% всего водорода, содержащегося в катализаторе, входит в состав его активной поверхности и только удаление первых приблизительно 30% водорода не влияет на его активность [9]. В опытах после термического дезактивирования в струе азота при 300° в катализаторе обнаружено ~ 50% водорода, обычно содержащегося в образце, не подвергшемся термической обработке, между тем активность катализатора полностью сохранилась. Следовательно, активирующий эффект водорода в катализаторе, подвергшемся термической обработке, значительно выше, чем в свежеприготовленном.

Термическое дезактивирование скелетного никелевого катализатора в вакууме

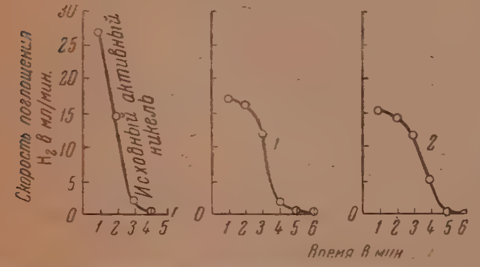
10 г активного катализатора в форме пасты в токе водорода вносились в кварцевую трубку. Один конец трубки плотно закрывался пробкой, а другой присоединялся к непрерывно откачивавшему вакуумнасосу,

Таблица 2

Термическое дезактивирование скелетного никелевого катализатора в вакууме

Температура в °C	Длительность в час.	Активность 1 г катализатора в первые 4 мин. реакции гидрирования винилфенилового эфира по скорости поглощения водорода в мл/мин.	Найдено количество водорода в 1 г катализатора в мл
300	2	17,2—16,3—12,7—2,8	52
400	2	15,3—14,3—11,8—5,3	40
Исходный активный никель		26,8—14,6— 2,2—0,7	207

создававшему в системе разрежение в 1—5 мм рт. ст. В остальном опыт проводился подобно тому, как при термическом дезактивировании в струе азота. Полученные результаты приведены в табл. 2 и изображены на фиг. 3



Фиг. 3. Скорость гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в спирте при 20° с 1 г скелетного никелевого катализатора, обезвоДороженного в вакууме в течение 2 час.: *1* — при 300°; *2* — при 400°

Фиг. 4. Полупериоды реакции гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в спирте при 20° с 1 г скелетного никелевого катализатора, обезводороженного в вакууме в течение 2 час. при 300 и 400°

и 4. Из табл. 2 и фиг. 3 и 4 следует, что при термическом дезактивировании при 300 и 400° в вакууме активность катализатора и содержание водорода в нем снижается с большей скоростью, чем в струе азота.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалось термическое дезактивирование скелетного никелевого катализатора в струе азота и в вакууме.

2. Установлено, что при нагревании в струе азота в отсутствие органических веществ скелетный никелевый катализатор обладает значительной устойчивостью; его активность не снижается при 2-часовом нагревании при 300°. Лишь при 400° и выше катализтор дезактивируется и обезводороживается и тем сильнее, чем выше температура.

3. При нагревании катализатора в вакууме его активность снижается с большей скоростью, чем в струе азота.

4. Полученные данные подтверждают наше предположение о том, что важнейшей причиной утомления скелетного катализатора в обычных условиях процесса гидрирования является, повидимому, не рекристаллизация, а разрушение активной поверхности вследствие химического обезводороживания и ее блокировка.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
29.IV.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Aubry, Bull. 5, 1333 (1938).
2. J. Bougault, E. Cattelain, P. Chabrier, Bull. 5, 1699 (1938).
3. R. Mozingo, G. Wolf, S. Harris, K. Folkers, J. Am. Chem. Soc. 65, 1013 (1943).
4. G. Schwab, H. Zorn, Z. phys. Chem. **32**, 169 (1936).
5. Б. Рутовский, И. Лосев, А. Берлин, ПОХ 4, 20, 410 (1937).
6. И. Раппопорт, ЖПХ **11**, 1056 (1938).
7. A. Eucken, Z. Electrochem. **54**, 108 (1951).
8. Л. Фрейдлин, К. Руднева, ДАН 81, 59 (1951).
9. Л. Фрейдлин, Н. Зиминова, ДАН 74, 955 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

В. В. КОРШАК и Н. Г. МАТВЕЕВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 60. О РОЛИ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В предыдущих сообщениях [1—5] нами были изложены результаты исследования влияния заместителей в молекуле этилена на способность к полимеризации соответствующего замещенного этилена. На примере галоидозамещенных этиленов [1], некоторых 1,1-диарилэтиленов [2], замещенных в ядре стиролов [3, 4] и замещенных в ядре α-метилстиролов [5] нам удалось доказать правильность высказанного ранее предположения, что способность замещенных этиленов к полимеризации определяется числом и размером заместителей [6—8].

Таким образом, наиболее существенное значение стереохимические факторы имеют в многочисленной группе замещенных этиленов с четырьмя и тремя заместителями, так как именно здесь наибольшее значение имеют пространственные препятствия, вызываемые наличием заместителей [1]. Однако нам удалось показать, что и в случае моно-и дизамещенных этиленов роль стереохимических факторов также весьма велика. Прежде всего имеются такие несимметричные дизамещенные этилены, как, например, 2,6-диметокси-α-метилстирол [5], 2,6-диметил-4-третичный бутил-α-метилстирол [5], которые совсем потеряли способность к полимеризации из-за полного экранирования и блокирования двойной связи винильной группы заместителями, делающими ее совершенно неспособной к полимеризации. Такого же характера явление имеет место у монозамещенных этиленов, если заместитель достаточно сильно разветвлен и благодаря этому может создать эффект блокирования винильной группы. Примерами такого рода соединений являются 2,4,6-триметилстирол [9] и 2,6-диметил-4-третичный бутилстирол [3], почти совсем потерявшие способность к радикальной полимеризации, но сохранившие еще способность к ионной полимеризации, и, наконец, 2,6-ди(трифторметил)-стирол, полностью потерявший способность как к радикальной, так и к ионной полимеризациям [10]. Следовательно, пространственные препятствия могут играть существенную роль для замещенных этиленов любой степени замещения от тетра- до монозамещенного, приводя нередко к полной потере способности к полимеризации.

Второй вид действия стереохимических факторов мы встречаем в случае замещенных этиленов с двумя большими заместителями. Хорошо исследованным примером этого рода является 1,1-дифенилэтилен. Это соединение, как известно, легко образует димер, но до сих пор еще никому не удалось получить полимер с коэффициентом полимеризации больше, чем 2, хотя попытки такого рода предпринимались Лебедевым [11], Беловым [12], одним из нас совместно с Самплавской [13] и другими исследователями [14]. Объяснение этому факту было дано с учетом стереохимических факторов [13] и заключается в том, что благодаря большому размеру фенильных групп в димере, образующемся на первом этапе реакции, возникают большие напряжения, которые приводят к моментальной изомеризации димера [11] либо в 1,1, 3,3-тетрафенилциклобутан

[III], либо в 1,1,3,3-тетрафенилбутен-1 [IV], который далее легко превращается в 1,1,3-трифенил-3-метилгидринден [V], как это показано на ниже приведенной схеме:

$$2(C_6H_5)_2C=CH_2 \rightarrow \left[\begin{array}{c} H\quad H\quad H\quad H \\ \diagdown\diagup\quad\diagdown\diagup \\ C\qquad\quad C \\ \diagup\diagdown\diagup\diagdown\diagup \\ C\qquad\quad C \\ \diagup\diagdown\quad\diagup\diagdown \\ C_6H_5\; C_6H_5\; C_6H_5\; C_6H_5 \end{array} \right]$$

(I) (II)

$$(C_6H_5)_2C=CH-C(C_6H_5)_2(CH_3) \quad \text{(IV)}$$

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & - & C(C_6H_5)_2 \\ | & & | \\ (C_6H_5)_2C & - & CH_2 \end{array} \quad \text{(III)}$$

(IV) ↓

(V) — 1,1,3-трифенил-3-метилгидринден: $C(C_6H_5)_2$, CH_2, $C(C_6H_5)(CH_3)$ в пятичленном цикле, конденсированном с бензольным кольцом.

Таким образом, в этом случае стереохимические факторы играют существенную роль в самом процессе полимериазции, вызывая ранний обрыв цепи [7]. Есть основания думать, что этот случай является не единственным, так как известно, что многие мономеры, имеющие два заместителя в положении 1,2, склонны давать димеры; к их числу принадлежат 1,2-дифенилэтилен [15], 1,2-дихлорэтилен [16], коричная кислота [17] и др. Механизм обрыва цепи у этих соединений, вероятно, такой же.

Кроме этих двух видов влияния стереохимических факторов, можно полагать, что они в той или иной степени оказывают свое воздействие на ход отдельных элементарных реакций процесса полимеризации, определяя ряд таких особенностей процесса и строения полимера, которые до сих пор относили целиком за счет полярных влияний и, в первую очередь, за счет поляризации мономера.

Выяснение всех деталей и построение всей картины стереохимических влияний на процесс полимеризации — дело, требующее большой исследовательской работы и значительного времени. Но уже сейчас можно некоторые стороны этого вопроса в какой-то мере представить с достаточной долей ясности и достоверности.

В данной статье мы остановимся на вопросе о том, в какой степени стереохимические факторы могут определять порядок чередования остатков мономера в макромолекуле полимера. До сих пор принято считать, что порядок расположения остатков мономера в цепи полимера определяется поляризацией двойной связи, в результате которой эти остатки располагаются в цепи в определенном порядке.

Работами большого числа исследователей было показано, что остатки молекул мономера располагаются в макромолекуле полимера так: «голова к хвосту», т. е. различными концами. Так, Штаудингер и Штейнгоф [18], а также Миджлей [19] показали, что молекула полистирола построена таким образом и имеет следующую формулу:

$$\ldots-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\ldots$$

Строение поливинилацетата изучали Штаудингер и Швальбах [20], Марвель и Денун [21], Коршак и Замятина [22], Лосев и Тростянская [23] и нашли, что как сам поливинилацетат, так и полученный из него поливиниловый спирт построены одинаково и формулу последнего можно изобразить так:

$$\ldots - CH_2 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - \ldots$$

Чалмерс [24], а также Коршак и Замятина [25] установили, что поливинилалкиловые эфиры построены таким образом:

$$\ldots - CH_2 - \underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}} - \ldots$$

Строение поливинилхлорида изучали Штаудингер и Шнейдерс [26], Марвель, Семпл и Рой [27], Коршак и Замятина [28]. Строение поливинилбромида изучали Остромысленский [29], Коршак, Самплавская и Довольская [30]. Совпадение результатов, полученных в обоих случаях, позволяет сделать вывод, что строение всех поливинилгалогенидов одинаково и выражается следующей формулой:

$$\cdots - CH_2 - CHX - CH_2 - CHX - CH_2 - CHX - \cdots$$

Таким образом, можно сделать вывод, что общим законом строения полимеров является не беспорядочное, а, наоборот, правильное расположение остатков мономера в макромолекуле полимера, которое в общем случае можно изобразить для полимеров винильных соединений таким образом:

$$\cdots - CH_2 - CHX - CH_2 - CHX - CH_2 - CHX - \cdots$$

а для полимеров винилиденовых соединений так:

$$\cdots - CH_2 - CX_2 - CH_2 - CX_2 - CH_2 - CX_2 - \cdots$$

Объясняется этот факт тем, что двойная связь мономера поляризована и поэтому на каждом из атомов углерода имеется заряд

$$\overset{\ominus}{C}H_2 = \overset{\oplus}{C}HX,$$

поэтому остатки мономера должны соединяться разноименно заряженными атомами углерода [31]. Последнее время к этому положению было добавлено представление о положительном или отрицательном заряде двойной связи, что должно сказываться на легкости соединения различных мономеров в совместной полимеризации [32].

Мы полагаем, что эти представления должны быть дополнены учетом того влияния на процесс полимеризации, какое оказывает стереохимия исходного мономера. В самом деле, соединение одних и тех же молекул, как мы уже отметили, может происходить в принципе двояким образом: «голова к голове» или «голова к хвосту». На практике реализуется один способ, а именно — голова к хвосту. Такой способ сочетания молекул мономера является более предпочтительным и с точки зрения стереохимической. В самом деле, стоит лишь сравнить оба указанных выше способа соединения остатков мономерных молекул, например в случае полимеризации винилиденхлорида, чтобы стала ясной разница между ними. В случае соединения «голова к голове», две молекулы винилиденхлорида должны сочетаться так:

$$CH_2 = CCl_2 + CCl_2 = CH_2$$

и образовывать макромолекулу следующего строения:

$$\cdots - CH_2 - CCl_2 - CCl_2 - CH_2 - \cdots$$

В случае соединения «голова к хвосту» положение соединяющихся молекул будет иное и строение полимера также:

$$CH_2 = CCl_2 + CH_2 = CCl_2$$

$$\cdots - CH_2 - CCl_2 - CH_2 - CCl_2 - \cdots$$

Таким образом, в первом случае должны соединяться друг с другом группы $= CCl_2 + CCl_2 =$, что совершенно аналогично случаю исследованной нами полимеризации тетрахлорэтилена, который совершенно не способен полимеризоваться, как это было нами установлено ранее [1]. Причина этой инертности тетрахлорэтилена, как мы показали, лежит в тех больших пространственных препятствиях, которые встречаются при соединении друг с другом двух групп $= CCl_2$. Эти большие пространственные препятствия делают невозможной полимеризацию тетрахлорэтилена и они же не позволяют молекулам винилиденхлорида соединяться друг с другом столь трудным в стереохимическом отношении способом.

Во втором случае должны соединяться друг с другом группы $= CH_2$ и $= CCl_2$, что, конечно, не требует преодоления столь значительных пространственных препятствий и поэтому должно происходить со значительно большей легкостью. Поэтому на самом деле и имеет место второй способ сочетания молекул винилиденхлорида при полимеризации. Ясно, что энергия активации в первом случае будет гораздо больше, чем во втором, где не требуется преодолеть столь больших препятствий.

Подобные же отношения мы встречаем почти у всех мономеров, являющихся в большинстве случаев винильными или винилиденовыми соединениями. Так, в случае винильных соединений мы также видим большие отличия в стереохимии при двух возможных способах сочетания молекул мономера. Например, в случае винилхлорида в первом случае должны соединяться друг с другом группы $= CHCl + CHCl =$, а во втором — группы $= CHCl + CH_2 =$. Ясно, что в первом случае пространственные затруднения будут гораздо больше, чем во втором, что и определяет способ сочетания, наблюдаемый на практике. В первом случае мы будем иметь такую же картину, как и при полимеризации дихлорэтилена, который, как известно, не полимеризуется, как мы считаем, также и по причине пространственных затруднений, наряду с другими причинами, зависящими от полярных влияний.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен вопрос о роли стереохимических факторов в процессе полимеризации и показано, что они могут играть большую роль не только на первых этапах реакции, определяя наличие или отсутствие способности к полимеризации, но и на последующих стадиях процесса.

2. Показана возможность действия стереохимических факторов на процесс полимеризации, как причины, вызывающей обрыв цепи на стадии димера, вследствие больших напряжений в молекуле, возникающих под влиянием объемистых заместителей.

3. Показано, что стереохимические факторы играют существенную роль наряду с полярными влияниями, определяя порядок сочетания молекул мономера в цепи полимера, в зависимости от того, насколько велики пространственные препятствия для того или другого вида построения макромолекулы

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
4.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 344 (1953).
2. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 542 (1953).
3. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, ДАН 78, 1145 (1951).
4. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 547 (1953).
5. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 751 (1953).
6. В. В. Коршак и К. К. Самплавская, ДАН 59, 497 (1948).
7. В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 219 (1949).
8. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 180.
9. A. Klages u. P. Allendorf, Ber. **31**, 998 (1896).
10. E. T. Mc Bee a. R. A. Sandford, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5574 (1951).
11. С. В. Лебедев, ЖРХО **54**, 224 (1923).
12. В. Н. Белов, ЖОХ **10**, 1643 (1940).
13. В. В. Коршак и К. К. Самплавская, ЖОХ **18**, 1470 (1948).
14. E. Bergmann u. Weiss, Lieb. Ann. **480**, 49 (1930).
15. G. Ciamiciani u. P. Silber, Ber. **35**, 4129 (1902).
16. E. Burk, Ind. Eng. Chem. **30**, 1045 (1938).
17. J. Bertram u. R. Kursten, J. prakt. Chem. (2) **51**, 325 (1895).
18. H. Staudinger u. A. Steinhofer, Ann. **517**, 30 (1935).
19. T. Midgley, A. A. Henne a. H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc. 58, 1961 (1945).
20. H. Staudinger u. A. Schwalbach, Ann. **488**, 8 (1931).
21. C. S. Marvel a. C. E. Denoon, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1045 (1938).
22. В. В. Коршак и В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 106 (1946).
23. И. П. Лосев и Е. Б. Тростянская, ЖОХ **17**, 122 (1947).
24. W. Chalmers, Canad. J. Res. **7**, 472 (1932).
25. В. В. Коршак и В. А. Замятина, ЖОХ **15**, 947 (1945).
26. H. Staudinger u. J. Schneiders, Ann. **541**, 151 (1939).
27. C. S. Marvel, J. H. Sampel a. M. F. Roy, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3241 (1939).
28. В. В. Коршак и В. А. Замятина, ЖПХ **14**, 809 (1941).
29. И. И. Остромысленский, ЖРХО **44**, 204 (1912).
30. В. В. Коршак, К. К. Самплавская и Н. М. Довольская, ЖОХ **20**, 2080 (1950).
31. В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 490 (1949).
32. C. C. Price, J. Polymer Res. **I**, 84 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

В. В. КОРШАК и С. В. ВИНОГРАДОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 63. О ПОЛИЭФИРАХ ЭЙКОЗАНДИОЛА

До сих пор имелись лишь отдельные попытки выяснить вопрос о том, ак изменяются физические свойства полимера в зависимости от изменеия длины структурной единицы, т. е. длины исходного мономера. Так, Хилл и Уолкер [1] приводят график, показывающий изменение темпеатур плавления полимочевин, полиамидов, полиуретанов и полиэфиров ля соединенений, имеющих звено от 14 до 26 атомов в зависимости от лины основного звена. Они же дают график изменения точек плавления ля некоторых полиэфиров декандиола, в которых, однако, отсутствуют екоторые точки. Приводимые ими данные для полиамидов также страают неполнотой. К тому же Хилл и Уолкер при составлении своей обзорой статьи пользовались данными, полученными различными авторами разных условиях и потому часто резко отличающимися друг от руга.

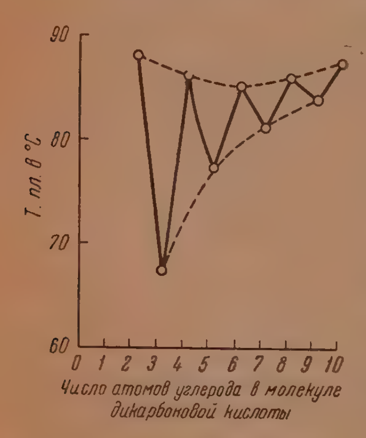
Поэтому мы поставили своей задачей получение ряда полиэфиров одинаковых условиях из одного и того же гликоля с разными дикарбоноыми кислотами. С этой целью были получены полиэфиры эйкозандиола дикарбоновых кислот, начиная от щавелевой и до себациновой кислоты. 3 случае щавелевой и малоновой кислот исходными веществами служили х эфиры — диэтилоксалат и диизопропилмалонат, так как один из нас овместно с Рогожиным показали, что из щавелевой и малоновой кислот

Таблица

Назваание полиэфира	Формула полиэфира	Число атомов углерода		Т. пл. полиэфира в °С
		в кислоте	в звене	
Iолиэйкозаметиленоксалат	$[-O(CH_2)_{20}OOC-CO-]_x$	2	24	88—90
Iолиэйкозаметиленмалонат	$[-O(CH_2)_{20}OOC(CH_2)CO-]_x$	3	25	67—69
Iолиэйкозаметиленсукцинат	$[-O(CH_2]_{20}OOC(CH_2)_2CO-]_x$	4	26	86—89
Iолиэйкозаметиленглутарат	$[-O(CH_2)_{20}OOC(CH_2)_3CO-]_x$	5	27	77—80
Iолиэйкозаметиленадипинат	$[-O(CH_2)_{20}OOC(CH_2)_4CO-]_x$	6	28	85—87
Iолиэйкозаметиленпимелинат	$[-O(CH_2)_{20}OOC(CH_2)_5CO-]_x$	7	29	82—84
Iолиэйкозаметиленсуберинат	$[-O(CH_2)_{20}OOC(CH_2)_6CO-]_x$	8	30	86—88
Iолиэйкозаметиленазелаинат	$[-O(CH_2)_{20}OOC(CH_2)_7CO-]_x$	9	31	84—87
Iолиэйкозаметиленсебацинат	$[-O(CH_2)_{20}OOC(CH_2)_8CO-]_x$	10	32	87—92

нельзя получить достаточно высокомолекулярных полиэфиров вследствие присущей этим кислотам большой склонности к термическому распаду с выделением углекислоты и превращением в монокарбоновые кислоты [2]. В случае остальных полиэфиров исходными веществами являлись свободная дикарбоновая кислота и эйкозандиол. Свойства полученных полиэфиров приведены в таблице.

Как видно из данных таблицы, температуры плавления полученных полиэфиров находятся в определенной зависимости как от числа атомов углерода в молекуле кислоты, так и от того, является ли это число четным или нечетным. Полиэфиры из дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода в молекуле имеют температуры плавления более высокие, чем полиэфиры из дикарбоновых кислот с нечетным числом атомов углерода в молекуле, как это особенно ясно видно из фиг. 1, где изображена графически зависимость температур плавления полиэфиров эйкозандиола от числа атомов углерода в молекуле дикарбоновой кислоты.



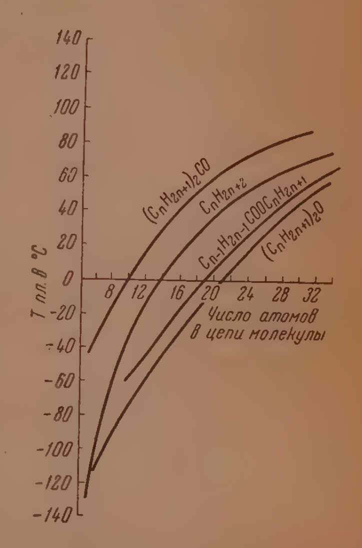
Фиг. 1. Изменение температуры плавления полиэфиров эйкозандиола в зависимости от числа атомов углерода в исходной кислоте

Изображенная на фиг. 1 зависимость температур плавления полиэфиров представляет ломаную линию, в то время как изменение температур плавления полиэфиров с кислотами, имеющими четное число атомов углерода, выражается плавной линией, изображенной на фиг. 1 пунктиром. Такая же плавная зависимость наблюдается, если взять полиэфиры с нечетными кислотами, что изображает второй пунктир на той же фиг. 1. Обращает на себя внимание различный вид этих пунктирных линий, что, повидимому, находится в связи с тем различным влиянием, какое оказывает увеличение числа атомов углерода в ряду полиэфиров с четным и нечетным числом атомов углерода в молекуле исходной дикарбоновой кислоты.

Поэтому мы рассмотрим отдельно, какое влияние оказывает увеличение числа углеродных атомов в исходной дикарбоновой кислоте на свойства полиэфиров эйкозандиола в ряду кислот с четным числом атомов углерода, в ряду кислот с нечетным числом атомов углерода и, наконец, при переходе от четных к нечетным и обратно. Рассмотрение фиг. 1 позволяет придти к выводу, что увеличение числа атомов углерода на два при переходе к следующей кислоте в ряду кислот с четным числом атомов углерода не оказывает существенного влияния на температуры плавления полиэфиров, так как последние изменяются в пределах от 1 до 3° на каждые два атома углерода и суммарное изменение при переходе от щавелевой до себациновой кислоты составляет всего 3°. Гораздо более существенные изменения имеют место в ряду полиэфиров с нечетными кислотами. Здесь разница при переходе от малоновой к глутаровой кислоте составляет 10°, от глутаровой к пимелиновой 4°, от пимелиновой к азелаиновой 3°, а общее изменение, считая от полиэфира малоновой кислоты до полиэфира азелаиновой кислоты, составляет 17°. Еще более резкие изменения наблюдаются при рассмотрении всего ряда исследованных полиэфиров и при сравнении четных и нечетных соединений. В этом случае бросается в глаза резкое изменение температур плавления при переходе от полиэфиров с четными кислотами к полиэфирам с нечетными кислотами: первые плавятся при более высоких температурах, чем вторые.

Для того чтобы объяснить причины наблюдавшихся нами изменений в температурах плавления полиэфиров эйкозандиола, следует учесть,

что полиэтилен, представляющий полиметиленовую цепочку, плавится при температуре 105°. Все полученные нами полиэфиры плавятся при более низких температурах, несмотря на сравнительно малое содержание эфирных связей в молекуле, вследствие чего можно было бы ожидать большого сходства этих полиэфиров с полиэтиленом. Повидимому, это понижение температуры плавления полиэфиров по сравнению с полиэтиленом следует связать с увеличением гибкости цепи полимера, наблюдающейся при введении в нее кислородной связи. Так, полиэтиленоксид [3] плавится при температуре 50—60°, а полидекаметиленоксид [4] плавится при температуре 58—60°. Увеличение гибкости цепей, содержащих кислородные звенья, вызывается тем, что, как показали Александров и Лазуркин [5], вращение метиленовых групп вокруг связи, их соединяющей, не является совершенно свободным, вследствие противодействия, оказываемого атомами водорода при их сближении во время поворота. На преодоление этого противодействия требуется энергия активации, достигающая 3000 кал/мол. В случае связи C — O — C энергия активации практически равна нулю, так как у атома кислорода нет никаких заместителей, препятствующих свободному вращению вокруг связи C — O. По этой причине наличие в цепи связей C — O — C увеличивает гибкость такой цепи. Это соображение является справедливым не только в отношении полимеров, но и в отношении низкомолекулярных соединений, как это можно увидеть на фиг. 2, где приведены кривые, показывающие изменение температур плавления в гомологических рядах парафиновых углеводородов, простых эфиров, кетонов и сложных эфиров карбоновых кислот. Введение эфирной связи понижает температуру плавления, а введение карбонильной группы повышает ее. Введение сложноэфирной группы —COO— приводит к понижению температуры плавления, как это видно из фиг. 2, где температуры плавления в гомологическом ряду сложных эфиров лежат ниже температур плавления соответствующих углеводородов. Таким образом, можно сделать вывод, что влияние простой эфирной связи C — O — C преобладает над влиянием карбонильной группы, результатом чего и является столь значительное снижение температур плавления, какое мы наблюдаем у сложных эфиров. Поскольку эти зависимости являются справедливыми для большого числа членов гомологических рядов парафинов, кетонов, простых и сложных эфиров, то их, очевидно, можно относить и к классу полиэфиров и в этом видеть объяснение результатов, полученных при исследовании полиэфиров эйкозандиола.



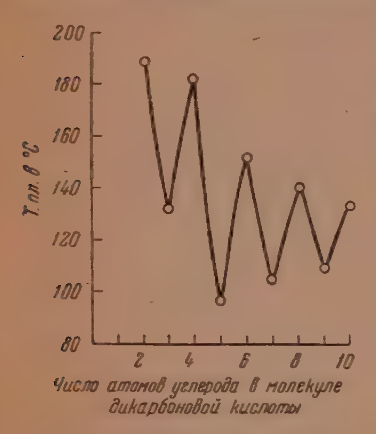
Фиг. 2. Изменение температуры плавления простых эфиров, сложных эфиров, углеводородов и кетонов в зависимости от числа атомов в цепи молекулы

С увеличением количества метиленовых групп в исходной кислоте в ряду кислот с нечетным числом атомов углерода в молекуле имеет место повышение температур плавления полиэфиров, что легко объяснить уменьшением концентрации сложноэфирных групп и повышением концентрации метиленовых групп, а так как первые вызывают понижение, а вторые — повышение температур плавления, то и понятно, что общим результатом будет повышение температур плавления. Однако эти соображения, повидимому, не приложимы к ряду полиэфиров из четных кислот, так как там мы не видим столь значительного изменения темпера-

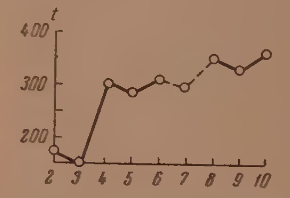
тур плавления при увеличении количества метиленовых групп в цепи исходной кислоты.

Как мы ранее отмечали, при сравнении полиэфиров четных и нечетных дикарбоновых кислот бросается в глаза периодическое изменение температур плавления, причем все полиэфиры с четными кислотами плавятся выше, чем полиэфиры с нечетными кислотами (см. фиг. 1). Если сравнить, как изменяются температуры плавления самих дикарбоновых кислот, то можно заметить значительное сходство в ходе кривых (см. фиг. 1 и фиг. 3).

Как известно, причины такого периодического изменения температур плавления и других физических свойств в гомологическом ряду дикарбоновых кислот, как показал Некрасов [6], заключается в цис- и транс-конфигурации четных и нечетных дикарбоновых кислот. Вследствие этого, очевидно, имеет место различная плотность упаковки кислот в кристалл и различная величина сил, связывающих молекулы дикарбоновой кислоты в кристаллической решетке, что и выражается в различной температуре плавления и в других свойствах. Так, автор совместно с Рогожиным [2] установили, что температура декарбоксилирования дикарбоновых кислот также изменяется периодическим образом, причем нечетные дикарбоновые кислоты разлагаются при более низких температурах, как это показано на фиг. 4.



Фиг. 3. Изменение температуры плавления дикарбоновых кислот в зависимости от числа атомов углерода в молекуле кислоты



Фиг. 4. Изменение температуры декарбоксилирования дикарбоновых кислот в зависимости от числа атомов углерода в молекуле кислоты

Повидимому, эти же факторы сохраняют свое значение и в ряду полиэфиров дикарбоновых кислот, будучи обусловлены силами и причинами одинакового порядка. Можно думать, что основной причиной является различная поляризация атомов в молекуле кислоты или ее остатка, определяемая различным расположением зарядов. Это должно определять плотность упаковки и величину сил, связывающих цепи макромолекул полиэфира, а следовательно, и температуру плавления, являющуюся выражением величины этих сил.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эйкозандиол

В круглодонной колбе с обратным холодильником нагревают до кипения в течение 6 час. 5%-ный раствор диацетата эйкозандиола в этиловом спирте, к которому добавлено 5% соляной кислоты по весу от взятого диацетата эйкозандиола. После этого реакционную смесь помещают в колбу Фаворского и отгоняют избыточный этиловый спирт и этилацетат.

Остаток переливают в стакан и оставляют стоять на ночь. Выпавший эйкозандиол отфильтровывают, промывают несколько раз спиртом до нейтральной реакции на лакмус и высушивают на воздухе. Эйкозандиол представляет белый порошок, плавящийся при 101,5°; в литературе указана температура плавления 103° [7]. Выход 65—70% от теоретического.

Полиэйкозаметиленсебацинат

В конденсационную пробирку помещают 1,93 г эйкозандиола и 3 г себациновой кислоты и нагревают в бане со сплавом Вуда, регулируя постоянство температуры при помощи контактного термометра и ртутного реле. Вначале реакцию проводят при температуре 190° в течение 12 час., пропуская непрерывный ток азота, очищенного от кислорода; затем азот выключают, присоединяют систему к вакуумнасосу и продолжают нагревание, поддерживая остаточное давление в пределах 2—3 мм рт. ст. и температуру бани 210° в течение 5 час. Затем поднимают температуру до 255° и продолжают нагревание в этих условиях еще 18 час. Полученный полиэйкозаметиленсебацинат представляет собой белого цвета твердый продукт, хорошо растворимый при нагревании в бензоле, толуоле и ксилоле. При охлаждении этих растворов он выпадает в осадок: из бензольного раствора при 28,5°, из толуольного раствора при 36°, из ксилольного раствора при 29,5°. В этом отношении полиэйкозаметиленсебацинат весьма походит на полиэтилен, который дает растворы при нагревании, а при охлаждении выпадает из растворов в осадок. Полиэйкозаметиленсебацинат растворим на холоду в крезоле; плавится при температуре 87—92°. Вязкость (удельная) полученного полиэфира для 0,5%-ного раствора в крезоле оказалась равной 0,176.

Остальные полиэфиры получались таким же способом, кроме полиэфиров щавелевой и малоновой кислот, которые были приготовлены при нагревании эйкозандиола с этиловыми или изопропиловыми эфирами этих кислот, взятыми в полуторном избытке. Свойства всех полиэфиров указаны в таблице.

ВЫВОДЫ

1. Исследована поликонденсация эйкозандиола с янтарной, глутаровой, адипиновой, пимелиновой, пробковой, азелаиновой и себациновой кислотами и эфирами щавелевой и малоновой кислот.
2. Получены полиэфиры эйкозандиола и щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой, пимелиновой, пробковой, азелаиновой и себациновой кислот.
3. Обсужден вопрос о причинах различий в температурах плавления у синтезированных полиэфиров эйкозандиола и дикарбоновых кислот.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
3.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Hill, E. E. Walker, J. Polymer Science 3, 609 (1948).
2. В. В. Коршак и С. В. Рогожин, Изв. АН СССР, ОХН, №3, 531 (1952).
3. C. P. McClelland, R. L. Bateman, Chem. Eng. News 23, No. 3, 247 (1945).
4. W. N. Carothers, J. W. Hill, J. Am. Chem. Soc. 57, 1131 (1935).
5. А. П. Александров и Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физ. 9, 1249 (1939).
6. Б. В. Некрасов, Z. phys. Chem. 128, 203 (1927).
7. P. Chiut, F. Hauser. Helv. Chim. Acta 12, 857 (1929).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. И. КАБАЧНИК и Т. Я. МЕДВЕДЬ

НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОМЕТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Аминометилфосфиновая кислота — фосфорный аналог гликокола — вещество, еще совсем мало изученное. В литературе можно найти лишь некоторые способы ее получения [1, 2], лучшим из которых является разработанное нами аминирование этилового эфира хлорметилфосфиновой кислоты [3]. Мы описали также алкилирование аминометилфосфиновой кислоты диметилсульфатом, которое привело к получению фосфонбетаина $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2PO(OH)O^-$.

Имея целью исследование свойств аминометилфосфиновой кислоты и сравнение их со свойствами гликокола, мы провели некоторые реакции ацилирования и алкилирования. Оказалось, что аминометилфосфиновая кислота ацилируется труднее гликокола. Так, ацетилирование удается осуществить при нагревании на водяной бане аминометилфосфиновой кислоты с избытком уксусного ангидрида; при этом образуется ацетиламинометилфосфиновая кислота (I) с 57%-ным выходом

$$\underset{(I)}{CH_3CONHCH_2PO(OH)_2} \qquad \underset{(II)}{ClCH_2CONHCH_2PO(OH)_2}$$

Метод Фишера [5] хлорацетилирования гликокола в воднощелочной среде хлорацетилхлоридом оказался применимым к аминометилфосфиновой кислоте; однако выход при этом невелик — хлорацетиламинометилфосфиновая кислота (II), которая была выделена нами в виде анилиновой соли, образуется с 32%-ным выходом.

Сплавление аминометилфосфиновой кислоты с фталевым ангидридом привело с 33%-ным выходом к соответствующему фталимидному производному (III)

$$C_6H_4(CO)_2N-CH_2-P(O)(OH)_2$$

(III)

Интересные результаты были получены при алкилировании аминометилфосфиновой кислоты иодистым метилом. При нагревании этих веществ в запаянной трубке до 200—220° из реакционной смеси возвращается исходная аминометилфосфиновая кислота. Если же реакцию проводить в тех же условиях, но в среде метилового спирта, то с прекрасным выходом образуется иодистая соль фосфонбетаина (IV), содержащая два моля фосфонбетаина на один ион иода

$$\underset{\vdots\ J^-}{(CH_3)_3\overset{+}{N}}-CH_2PO(OH)\underset{|}{}O^- \cdots (CH_3)_3N^+-CH_2PO(OH)_2 \quad (IV)$$

$$C_6H_2(NO_2)_3O^- \cdots (CH_3)_3N^+-CH_2PO(OH)O^- \cdots (CH_3)_3N^+-CH_2PO(OH)_2 \quad (V)$$

Эта иодистая соль титруется едким натром в присутствии фенолфталеина как трехосновная кислота. При обработке иодистой соли влажной окисью серебра она количественно превращается в фосфонбетаин с т. пл. 267°. В равной мере иодистая соль такого

состава образуется из свободного фосфонбетаина при действии даже большого избытка концентрированной иодистоводородной кислоты. Фосфонбетаин, видимо, вообще способен образовывать соли подобного состава. Так, ранее мы описали [4] пикрат фосфонбетаина, содержащий на моль пикриновой кислоты два моля фосфонбетаина (V).

Метилирование аминометилфосфиновой кислоты иодистым метилом и метиловым спиртом можно проводить также при применении очень небольшого количества иодистого метила. Достаточно уже 0,2 иодистого метила от теоретически необходимого количества, чтобы в растворе метилового спирта при 200—220° образовалась упомянутая иодистая соль с 62%-ным выходом. Это, несомненно, связано с тем, что иодистоводородная кислота, освобождающаяся при метилировании аминогруппы, в условиях реакции реагирует с метиловым спиртом с образованием вновь иодистого метила. Таким образом, метилирование осуществляется, в конечном счете, метиловым спиртом. Однако в отсутствие иодистого метила метилирование, разумеется, не идет.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетиламинометилфосфиновая кислота

0,9 г аминометилфосфиновой кислоты и 8 мл уксусного ангидрида нагревались на кипящей водяной бане в течение 2,5 час.; уксусный ангидрид отгонялся в вакууме, а неперегоняющийся остаток обрабатывался горячим метиловым спиртом. Спиртовый раствор сконцентрировался, и из него после охлаждения выделились слегка желтоватые кристаллы; они были перекристаллизованы из метилового спирта; т. пл. 185°. Получено 0,7 г, выход 57%.

Найдено %: C 24,19; 24,05; H 5,19; 4,95; N 9,48; 9,57; P 20,26; 20,32
$C_3H_8NPO_4$. Вычислено %: C 23,53; H 5,23; N 9,15; P 20,26

Вещество титруется едким натром с фенолфталеином, как двухосновная кислота. Эквивалент найден 80,8; вычислен 76,5.

Хлорацетиламинометилфосфиновая кислота

2,2 г аминометилфосфиновой кислоты растворены в 19,7 мл 2 *N* раствора едкого натра. К раствору при охлаждении и перемешивании небольшими порциями попеременно прибавлялись 4,4 г хлорангидрида хлоруксусной кислоты и 22,4 мл 2 *N* раствора едкого натра. Затем к реакционной смеси было прибавлено 6 мл 5 *N* соляной кислоты, жидкость выпарена в вакууме при 30—35°. Остаток — белая кристаллическая масса — был несколько раз проэкстрагирован этиловым спиртом. К спиртовому экстракту был добавлен спиртовый раствор анилина. Выпавшее белое кристаллическое вещество в количестве 1,2 г плавилось при 157°. Соль может быть перекристаллизована из этилового спирта, однако ее температура плавления при этом не изменяется.

Найдено %: C 37,81; 38,42; H 5,17; 5,20; N 9,84; 10,17; P 11,44; 11,46; Cl 12,50; 12,46
$C_3H_7NO_4Cl \cdot C_6H_5NH_2$. Вычислено %: C 38,50; H 4,99; N 9,98; P 11,05; Cl 12,66

Фталимидометилфосфиновая кислота

1,1 г аминометилфосфиновой кислоты и 1,5 г фталевого ангидрида сплавлялись при слабом нагревании на сетке. После охлаждения расплав был обработан горячим этиловым спиртом. Не растворившиеся в спирте кристаллы исходной аминометилфосфиновой кислоты были отфильтрованы, а из фильтрата, после упаривания, было выделено 0,8 г бесцветного кристаллического вещества, плавящегося в пределах 280 – 285°. Выход 33%.

Найдено %: C 45,12; 45,15; H 3,08; 2,74; H 5,50; 5,33; P 12,78; 12,95
$C_9H_8NPO_5$. Вычислено %: C 44,80; H 3,30; N 5,80; P 12,86

Опыт метилирования аминометилфосфиновой кислоты иодистым метилом

1 г аминометилфосфиновой кислоты и 3 мл иодистого метила нагревались в запаянной трубке при 200—220° в течение 6 час. Из реакционной смеси возвращена исходная аминометилфосфиновая кислота.

Метилирование аминометилфосфиновой кислоты иодистым метилом в метиловом спирте

2 г аминометилфосфиновой кислоты, 6 мл иодистого метила и 6 мл метилового спирта нагревались в запаянных трубках при 200—220° в течение 6 час. (для предотвращения разрыва трубки помещались в автоклав, в котором создавалось давление около 40 атм). При вскрытии трубок наблюдалось значительное давление. После испарения

иодистого метила оставались кристаллы, которые перекристаллизовались из метилового спирта. Получено 3,2 г бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 220°. Выход 82%.

Найдено %: C 21,90; 22,07; H 5,67; 5,55; N 6,45; 6,70; P 14,35; 14,40; J 29,47; 29,34
$C_8H_{25}N_2P_2O_6J$. Вычислено %: C 22,12; H 5,76; N 6,45; P 14,30; J 29,26

Эквивалент по иоду: найден 435; вычислен 434. Эквивалент ацидиметрический: найден 145,8; вычислен для трехосновной кислоты 144,7.

Метилирование аминометилфосфиновой кислоты с недостатком иодистого метила в среде метилового спирта

1 г аминометилфосфиновой кислоты, 0,4 мл иодистого метила (0,2 от теоретически необходимого количества) и 5 мл метилового спирта нагревались в запаянной стеклянной трубке в течение 6 час. при 200—220°. После вскрытия трубки жидкость была отогнана. В остатке — иодистая соль фосфонбетаина с т. пл. 220° в количестве 1,2 г. Выход 62%.

Фосфонбетаин

2,7 г иодистой соли с т. пл. 220° растворены в воде, и раствор взбалтывался с избытком свежеприготовленной влажной окиси серебра. Избыток окиси серебра и иодистое серебро были отфильтрованы, раствор обработан сероводородом и после удаления выпавшего сернистого серебра упарен до постоянного остатка. Остаток перекристаллизован из абсолютного этилового спирта. Получено 1,35 г (87,0%) фосфонбетаина с т. пл. 267°. Смешанная точка плавления полученного вещества с фосфонбетаином, синтезированным ранее из аминометилфосфиновой кислоты и диметилсульфата, не дала депрессии.

Найдено %: P 20,48; 20,38
$C_4H_{12}NPO_3$. Вычислено %: P 20,26

Получение иодистой соли фосфонбетаина из бетаина и избытка иодистоводородной кислоты

1 г фосфонбетаина растворен в небольшом количестве воды, и к раствору прибавлено 30 мл концентрированной HJ. Раствор упарен в чашке на водяной бане. Остаток растворен в небольшом количестве воды и высажен абсолютным этиловым спиртом. Получено 0,8 г иодистой соли фосфонбетаина с т. пл. 215°.

ВЫВОДЫ

1. Проведено ацилирование аминометилфосфиновой кислоты. Установлено, что оно протекает труднее, чем ацилирование гликокола. Получены N-ацетиламинометилфосфиновая кислота, N-хлорацетиламинометилфосфиновая кислота и N-фталимидометилфосфиновая кислота.
2. Проведено метилирование аминометилфосфиновой кислоты иодистым метилом в среде метилового спирта. Показано, что при этом образуется иодистая соль фосфонбетаина. Установлено, что метилирование протекает за счет метилового спирта, так что количество иодистого метила может употребляться на много меньшее, чем стехиометрическое.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
26.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. U. S. P. 2304156; C. A. 754 (1944); U. S. P. 2328358; C. A. 3261 (1943).
2. V. Chavane, Bull., 774 (1948).
3. М. И. Кабачник и Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 635 (1950); № 1, 95 (1951).
4. Т. Я. Медведь и М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 620 (1951).
5. Fischer, Warburg, Ber. 38, 3998 (1905); 32, 2453 (1899).

М. Б. НЕЙМАН и Г. И. ФЕКЛИСОВ

СИНТЕЗ 1-C^{14}-БУТЕНА И 1-C^{14}-БУТАНА

Наиболее распространенным методом введения радиоактивного углерода в молекулу углеводорода является карбонизация магнийгалоидалкильных комплексов при помощи радиоактивного углекислого газа $C^{14}O_2$ [1]. Так, 1-C^{14}-бутен и 1-C^{14}-бутан можно синтезировать по следующей схеме:

$$C_3H_7J \xrightarrow{Mg} C_3H_7MgJ \xrightarrow{C^{14}O_2} C_3H_7C^{14}OOMgJ \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow C_3H_7C^{14}OOH \xrightarrow{C_4H_9OH} C_3H_7C^{14}OOC_4H_9 \xrightarrow[250^\circ;\ 400\ \text{атм}]{Cu-Cr} C_3H_7C^{14}H_2OH. \quad (1)$$

$$C_3H_7C^{14}H_2OH \xrightarrow{(HJ)} C_3H_7C^{14}H_2J \xrightarrow{Mg} C_3H_7C^{14}H_2MgJ \xrightarrow{H_2O} C_3H_7C^{14}H_3$$

$$C_3H_7C^{14}H_2OH \xrightarrow{(Al_2O_3)} C_2H_5CH = C^{14}H_2 \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3CH_2CH_2C^{14}H_3. \quad (2)$$

Синтез меченных радиоуглеродом веществ по реакциям, аналогичным схеме (1), осуществлен Андреевым и Андриановой [2].

В нашей лаборатории были приготовлены меченые углеводороды: 2-C^{14}-пропен [3], 1-C^{14}-пентан и 3-C^{14}-пентан [4], при синтезе которых также использован метод карбонизации магнийгалоидалкильных комплексов радиоактивной углекислотой. Однако этот путь получения меченых углеводородов имеет ряд недостатков, среди которых — малый выход конечных продуктов и многочисленность трудоемких операций.

Решение поставленной задачи может быть значительно облегчено, если использовать при синтезе литийалюминийгидрид. В литературе имеется краткое указание на рациональную схему приготовления 1-C^{14}-бутена-1 и 1-C^{14}-бутана [5]. Детальная разработка синтеза 1-C^{14}-бутена-1 и 1-C^{14}-бутана нами проведена на нерадиоактивных продуктах. Получение указанных соединений мы провели по следующей схеме:

$$BaC^{14}O_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C^{14}O_2 \xrightarrow{LiAlH_4} C^{14}H_3OH \xrightarrow{PJ_3} C^{14}H_3J \xrightarrow{Mg}$$

$$\rightarrow C^{14}H_3MgJ \xrightarrow{CH_2=CH-CH_2Br} C^{14}H_3CH_2CH = CH_2. \quad (3)$$

$$C^{14}H_3CH_2CH = CH_2 \xrightarrow[Ni]{H_2} C^{14}H_3CH_2CH_2CH_3. \quad (4)$$

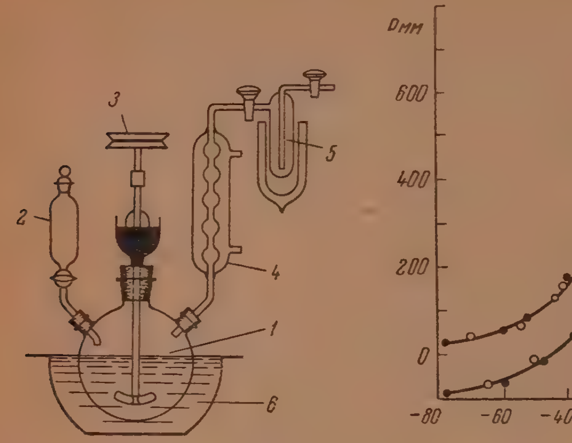
Синтез 1-C^{14}-бутена-1 мы проводили на основе меченого иодистого метила, полученного по методике, описанной нами ранее [6]. Из 32 г иодистого метила по реакции с металлическим магнием в 50 мл дибутилового эфира был получен магнийиодметил. Дибутиловый эфир, используемый для этой реакции, сушился над металлическим натрием и перегонялся на песочной бане. Синтез бутена был проведен в установке, схема которой изображена на фиг. 1. Эфирный раствор магнийиодметила был перелит через стеклянный фильтр в реакционную колбу *1*. При этом раствор отделялся от не прореагировавшего металлического магния. Раствор магнийиодметила в колбе *1* мы нагревали на водяной бане *6* до 70° и при этой температуре приливали по каплям из воронки *2* 30 г бромистого аллила. При взаимодействии бромистого аллила с меченым C^{14}-магнийиодметилом образуется 1-C^{14}-бутен-1 [7]. Получающийся в результате реакции бутен мы собирали в ловушке *5*, охлаждаемой жидким азотом.

Очистка 1-C^{14}-бутена-1 проводилась при помощи разгонки на низкотемпературной многотарельчатой колонке. Из 32 г меченого иодистого метила мы получили 7 г 1-C^{14}-бутена-1, что соответствует 55% теоретического выхода. Для проверки чистоты полученного бутена мы определили его упругость пара при ряде температур. Полученные нами экспериментальные точки, приведенные на фиг. 2, хорошо ложатся на кривую упругости пара α-бутилена, построенную по литературным данным [8]. Полученный бутен был сожжен при 500° над окисью меди до углекислоты, которая при помощи баритовой воды была переведена в углекислый барий. Радиоактивность последнего определялась торцовым счетчиком. Результаты определения радиоактивности приведены в таблице.

Синтез меченого бутана был проведен при помощи восстановления 1-C^{14}-бутена-1 газообразным водородом над пирофорным никелем. В автоклав *1*, изображенный на фиг. 3, мы помещали 2 г спиртовой суспензии пирофорного никеля и охлажденную

в жидком азоте запаянную стеклянную ампулу *3* с 5 г 1-C^{14}-бутена-1. После откачки из автоклава воздуха закрывался вентиль и включалась электропечь *2* для нагревания ампулы с бутеном, находящейся в автоклаве.

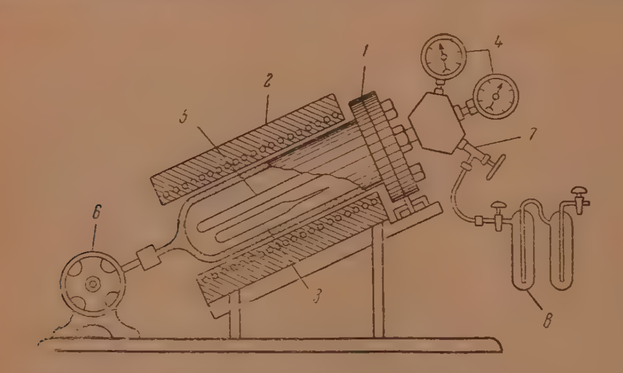
При температуре 80° ампула разрывалась, о чем можно было судить по показаниям манометра *4*. Таким путем мы заполняли автоклав бутеном. Охладив автоклав до комнатной температуры, вводили в него из баллона водород до давления 115 атм



Фиг. 1. Схема установки для синтеза 1-C^{14}-бутена-1: *1* — реакционная колба; *2* — капельная воронка; *3* — мешалка; *4* — холодильник; *5* — ловушка; *6* — водяная баня

Фиг. 2. Кривые упругости пара бутена (*1*) и бутана (*2*): • — литературные данные: ○ — экспериментальные данные (слева — шкала для бутена; справа — шкала для бутана)

Содержимое автоклава перемешивалось вращением последнего электроприводом *6*. Гидрирование бутена на 85% проходит за первые 30 мин. По окончании гидрирования



Фиг. 3. Схема установки для гидрирования бутена до бутана: *1* — автоклав; *2* — электрическая печь; *3* — ампула с бутеном; *4* — манометр; *5* — термопара; *6* — электропривод; *7* — вентиль; *8* — ловушка

полученный бутен извлекался из автоклава насосом и замораживался жидким азотом в ловушках *8*.

Для очистки бутан пропускался через промывные склянки с бромной водой и крепкой серной кислотой, а затем разгонялся на многотарельчатой колонке. Из 5 г 1-C^{14}-бутена-1 получено 4.9 г 1-C^{14}-бутана. Таким образом, выход составлял ~95%. Для проверки чистоты полученного продукта определялась упругость его пара при различных температурах. Данные, полученные при определении упругости пара 1-C^{14}-бутана, удовлетворительно легли на кривую упругости пара н.бутана, построенную

Таблица

Относительная радиоактивность продуктов при синтезе 1-C^{14}-бутена-1 и 1-C^{14}-бутана

Соединение	Вес осадка $BaC^{14}O_3$ в мг	Сосчитанная активность в имп/мин.	Удельная активность $BaC^{14}O_3$ $\frac{\text{имп. см}^3}{\text{мин. мг}}$	Удельная активность $BaC^{14}O_3$ на 1 атом углерода
$C^{14}H_3J$	10,5	4346±250	1500	1500
	11,7	4438±250	1500	1500
$C^{14}H_3CH_2CH{=}CH_2$	23,8	1283±70	370	1480
	20,8	1253±70	370	1480
$C^{14}H_3CH_2CH_2CH_3$	15,6	1196±70	370	1480
	17,4	1265±70	370	1480
	15,6	1249±70	370	1480

по литературным данным [9]. Путем сжигания и поглощения полученного $C^{14}O_2$ баритовой водой 1-C^{14}-бутан был переведен в углекислый барий.

Результаты измерений удельной активности полученного 1-C^{14}-бутана, приведены в таблице. Как видно из таблицы, удельная активность 1-C^{14}-бутана, так же как и удельная активность 1-C^{14}-бутена, практически совпадают с удельной активностью применявшегося исходного продукта $C^{14}H_3J$. Разумеется, мы сравнивали удельную активность всех этих веществ в расчете на один активный атом углерода.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
2.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Айвазов, М. Б. Нейман, В. Л. Тальрозе, Усп. хим. 18, 402 (1949).
2. Т. И. Андрианова и Е. А. Андреев, ДАН 86, 533 (1952); 86, 945 (1952); 86, 1105 (1952).
3. М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников, Б. З. Иофа, ДАН 78, 494 (1951).
4. А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман, А. А. Баг, Л. М. Родионова, И. С. Самоукина, Н. В. Близняк, ДАН 88, 297 (1953).
5. C. D. Wagner, D. P. Stevenson, J. M. Otwos, J. Am. Chem. Soc. 72, 5786 (1950).
6. М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов, ДАН 87, 605 (1952).
7. С. Г. Иоффе, А. Н. Несмеянов, Справочник по магнийорганическим соединениям, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
8. C. C. Coffin, O. Maas, J. Am. Chem. Soc. 50, 1431 (1928).
9. J. G. Aston, G. H. Messerly, J. Am. Chem. Soc. 62, 1917 (1940).

СОДЕРЖАНИЕ за 1953 г.

№ 1

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 3

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХРОНИКА

№ 4

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ 6

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953

УКАЗАТЕЛИ ЖУРНАЛА ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

за 1953 г.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Т-07396 Подписано к печати 28.XI 1953 г. Тираж 3775 экз. Заказ 1704

Формат бум. 70×108$^1/_{16}$ Бум. л. 6 Печ. л. 16,44 Уч.-изд. л. 18,3

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР. Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения и научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поле в 3—5 см с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература, должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа; 16 стр. на машинке.

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы, как: U и u, S и s, V и v, W и w, K и k, O и o, I и i, C и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана, номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журнала должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

Нельзя ссылаться на неопубликованные работы.

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отд. листах. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например фиг. 2.

10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указанны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения или дополнения в тексте не допускаются.

Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 20 оттисков своей работы.

Цена 16 руб.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР на 1954 год

Название журналов	Количество номеров в год	Подписная цена в руб.
Астрономический журнал	6	54
Биохимия	6	72
Ботанический журнал	6	90
Вестник Академии наук СССР	12	96
Вестник древней истории	4	96
Вопросы языкознания	6	72
Доклады Академии наук СССР (без переплета)	36	360
Доклады Академии наук СССР (с 6 папками, коленкоровыми с тиснением)	36	384
Журнал аналитической химии	6	36
Журнал высшей нервной деятельности имени И. П. Павлова	6	90
Журнал общей биологии	6	45
Журнал общей химии	12	180
Журнал прикладной химии	12	126
Журнал физической химии	12	216
Записки Всесоюзного минералогического общества	4	30
Зоологический журнал	6	135
Известия Академии наук, Отделение литературы и языка	6	54
Известия АН СССР, Отделение химических наук	6	96
Известия АН СССР, Отделение технических наук	12	180
Известия АН СССР, серия биологическая	6	72
Известия АН СССР, серия географическая	6	54
Известия АН СССР, серия геологическая	6	90
Известия АН СССР, серия геофизическая	6	54
Известия АН СССР, серия математическая	6	54
Известия АН СССР, серия физическая	6	72
Известия Всесоюзного географического общества	6	54
Коллоидный журнал	6	45
Математический сборник	6	108
Микробиология	6	72
Почвоведение	12	108
Прикладная математика и механика	6	72
Природа	12	84
Советское государство и право	8	120
Советская этнография	4	72
Успехи современной биологии	6	48
Успехи химии	8	64
Физиологический журнал им. И. М. Сеченова	6	72
РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ		
Астрономия	12	91.20
Математика	12	91.20
Механика	12	91.20
Физика	12	240
Химия	24	360

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ

ГОРОДСКИМИ И РАЙОННЫМИ ОТДЕЛАМИ «СОЮЗПЕЧАТИ», ОТДЕЛЕНИЯМИ И АГЕНТСТВАМИ СВЯЗИ, МАГАЗИНАМИ «АКАДЕМКНИГА», А ТАКЖЕ КОНТОРОЙ «АКАДЕМКНИГА» ПО АДРЕСУ: МОСКВА, ПУШКИНСКАЯ УЛ., ДОМ 23.